

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
5. August 2004 (05.08.2004)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
WO 2004/065299 A1

(51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: C01B 33/193,  
C08K 3/36, 9/06

(74) Gemeinsamer Vertreter: DEGUSSA AG; Intellectual  
Property Management, PATENTE-MARKEN, Bau 1042 -  
PB 15, 45764 Marl (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2004/050005

(22) Internationales Anmeldedatum:  
8. Januar 2004 (08.01.2004)

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für  
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,  
AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH,  
CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES,  
FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE,  
KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD,  
MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG,  
PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM,  
TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM,  
ZW.

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
103 02 300.3 22. Januar 2003 (22.01.2003) DE  
103 58 449.8 13. Dezember 2003 (13.12.2003) DE

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für  
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,  
GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM,  
ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ,  
TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK,  
EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT,  
RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA,  
GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von  
US): DEGUSSA AG [DE/DE]; Bennigsenplatz 1, 40474  
Düsseldorf (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): STENZEL, Oleg  
[DE/DE]; Müller-Armack-Strasse 12, 50999 Köln (DE).  
BLUME, Anke [DE/DE]; Trierer Strasse 45, 53919  
Weilerswist (DE). LUGINSLAND, Detlef [DE/US]; 1,  
Independence Court, Apt. 715, Hoboken, NJ 07030 (US).  
UHRLANDT, Stefan [DE/US]; 34 Hoagland Drive, Belle  
Mead, NJ 08502 (US). WEHMEIER, André [DE/DE];  
Binsengeweg 3, 48429 Rheine (DE).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Ab-  
kürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Co-  
des and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der  
PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: HIGHLY DISPERSIBLE SILICA FOR USING IN RUBBER

(54) Bezeichnung: HÖCHSTDISPERGIERBARE SILICAS FÜR GUMMIANWENDUNGEN

(57) Abstract: The invention relates to highly dispersed precipitated silicic acids which possess extremely high reinforcing prop-  
erties for vulcanised rubber. The invention also relates to a method for producing said acids and the use of the same as a filler for  
rubber mixtures.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft hoch disperse Fällungskieselsäuren, die eine äusserst hohe Verstärkung  
von Kautschukvulkanisaten aufweisen, ein Verfahren zu deren Herstellung und deren Verwendung als Füllstoff für Gummimischun-  
gen.

WO 2004/065299 A1

### Höchstdispersierbare Silicas für Gummianwendungen

Die vorliegende Erfindung betrifft hoch disperse Fällungskieselsäuren, die eine äußerst hohe Verstärkung von Kautschukvulkanisaten und Vorteile in der Vulkanisationszeit aufweisen, ein  
5 Verfahren zu deren Herstellung und deren Verwendung als Füllstoff für Gummimischungen.

Der Einsatz von Fällungskieselsäuren in Elastormischungen wie zum Beispiel Reifenauflächenmischungen ist lange bekannt (EP 0 501 227). Für die Verwendung von Kieselsäuren als verstärkenden Füllstoff in Kautschukmischungen, wie sie u.a. zur Herstellung  
10 von luftgefüllten Reifen und technischen Gummiartikeln Verwendung finden, werden hohe Anforderungen gestellt. Sie sollen leicht und gut im Kautschuk einarbeitbar und dispersierbar sein und in Verbindung mit einem Kopplungsreagenz, vorzugsweise einer bifunktionellen Organosiliziumverbindung, eine chemische Verbindung mit dem Kautschuk eingehen, die zu der angestrebten hohen Verstärkung der Gummimischung führt. Die Verstärkungseigenschaft kann  
15 insbesondere an hohen statischen Spannungswerten und einem niedrigen Abriebwert festgemacht werden. Für die Verstärkungseigenschaft der Kieselsäuren ist insbesondere die Teilchengröße, Oberflächenmorphologie, Oberflächenaktivität sowie das Anbindungsvermögen des Kopplungsreagenzes von entscheidender Bedeutung.

20 Es ist bekannt, dass die Eigenschaften einer Kieselsäure maßgeblich durch ihr Herstellungsverfahren bestimmt werden. Insbesondere sind die Bedingungen der Fällung für die Eigenschaften verantwortlich. Dem Fachmann sind Herstellungsverfahren für Kieselsäuren mit unterschiedlichsten Fällungsbedingungen bekannt. So wurden Fällungen bei konstantem pH-Wert in der EP 0 937 755 beschrieben. Kieselsäuren, die bei konstantem Kationenüberschuss  
25 gefällt wurden, wurden in der DE 101 24 298 offenbart. In der DE 10112 441 A1, der EP 0 754 650, der EP 0 755 899 und der US 4001 379 wurden Fällungen bei konstanter Alkalizahl (AZ-Zahl) beschrieben.

Kieselsäuren, die bei konstanter AZ-Zahl gefällt wurden, werden als Trägermaterialien,  
30 Mattierungsmittel für Lacke, als Batterieseparatoren, in Zahnpasten oder als Flockungshilfsmittel verwendet. Für Anwendungen in Elastomeren oder Gummimischungen geeignete Kieselsäuren, die bei konstanter AZ-Zahl gefällt wurden, sind bisher nicht bekannt.

In der Regel werden Kieselsäuren für Gummianwendungen nach einem Verfahren hergestellt, bei dem die Fällung bei Temperaturen zwischen 60 bis 95 °C und einem pH-Wert zwischen 7 und 10 erfolgt, siehe z. B. EP 0 901 986 A1.

- 5 Ziel der vorliegenden Erfindung ist es, neue, leicht dispergierbare Fällungskieselsäuren zur Verfügung zu stellen, welche in Elastomermischungen eingearbeitet werden können und deren Eigenschaften verbessern.

- 10 Überraschend hat sich nun gezeigt, dass durch die Fällung bei einer konstanten AZ-Zahl, neue Kieselsäuren erhalten werden können, die besonders gut in Elastomerenmischungen eingearbeitet werden können und deren Eigenschaften verbessern.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung, sind daher leicht dispergierbare Fällungskieselsäuren charakterisiert durch:

15

CTAB-Oberfläche	100 – 160 m <sup>2</sup> /g mit dem Vorzugsbereichen von 100 - 150 m <sup>2</sup> /g, 100 – 135 m <sup>2</sup> /g und 100 – 120 m <sup>2</sup> /g,
BET-Oberfläche	100 – 190 m <sup>2</sup> /g mit dem Vorzugsbereich von 100 – 170 m <sup>2</sup> /g, 100 – 160 m <sup>2</sup> /g, 100 – 140 m <sup>2</sup> /g und 110 – 135 m <sup>2</sup> /g,
20 DBP-Zahl	180 – 300 g/(100 g), Vorzugsbereich 200 – 280 g/(100 g),
Searszahl V <sub>2</sub>	15 – 28 ml/(5 g) mit dem Vorzugsbereich von 20 – 28 ml/(5 g), 22 – 28 ml/(5 g) und besonders 25 – 28 ml/(5 g),
Feuchte	4 – 8 %.

- 25 Ferner können die erfindungsgemäßen Fällungskieselsäuren bevorzugt einen oder mehrere der folgenden physikalisch-chemischen Parameter aufweisen:

Verhältnis Searszahl V <sub>2</sub> zu BET-Oberfläche	0.140 – 0.280 ml/(5 m <sup>2</sup> ), mit den Vorzugs-
30	bereichen 0.150 – 0.280 ml/(5 m <sup>2</sup> ), 0.170 – 0.280 ml/(5 m <sup>2</sup> ), 0.180 – 0.280 ml/(5 m <sup>2</sup> ) und besonders bevorzugt 0.190 – 0.280 ml/(5 m <sup>2</sup> ) und 0.190 – 0.250 ml/(5 m <sup>2</sup> ),

Verhältnis BET zu CTAB 0.9 – 1.2, bevorzugt 1 – 1.15,  
Primärteilchendurchmesser 10 – 80 nm.

Der Primärteilchendurchmesser kann z. B. mittels der Bildauswertung der Transmissions-  
5 Elektronenspektroskopie (TEM) bestimmt werden (R. H. Lange, J. Bloedorn: "Das  
Elektronenmikroskop, TEM + REM" Thieme Verlag, Stuttgart, New York (1981)).

In einer ersten bevorzugten Ausführungsform weisen die erfindungsgemäßen  
Fällungskieselsäuren eine DBP-Zahl 200 – 250 g/(100 g) und in einer zweiten bevorzugten  
10 Ausführungsform eine DBP-Zahl von 250 – 280 g/(100 g) auf.

Die erfindungsgemäßen Fällungskieselsäuren weisen neben einer hohen absoluten Zahl an  
Silanolgruppen (Searszahl  $V_2$ ), ein im Vergleich zu Fällungskieselsäuren des Standes der  
Technik stark erhöhtes Verhältnis der Searszahl  $V_2$  zur BET-Oberfläche auf. D. h. die  
15 erfindungsgemäßen Fällungskieselsäuren weisen insbesondere im Bezug auf die  
Gesamtoberfläche eine sehr hohe Zahl an Silanolgruppen auf.

Neben der erhöhten Zahl an Silanolgruppen zeichnen sich die erfindungsgemäßen  
Fällungskieselsäuren durch eine geringe Mikroporosität, d. h. ein sehr niedriges BET zu CTAB-  
20 Verhältnis aus.

Die Kombination der genannten Merkmale, insbesondere das hohe Searszahl  $V_2$ /BET-Verhältnis  
führen dazu, dass sich die erfindungsgemäßen Fällungskieselsäuren hervorragend als  
Verstärkerfüllstoff für Elastomere eignen. Die erfindungsgemäßen Fällungskieselsäuren zeichnen  
25 sich dabei durch eine erhöhte Kautschukaktivität aus, zeigen ein sehr gutes Dispersionsverhalten  
und eine niedrigere Vulkanisationszeit.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren, welches zur Herstellung  
der erfindungsgemäßen Fällungskieselsäuren mit einer

30

CTAB-Oberfläche 100 – 160 m<sup>2</sup>/g mit dem Vorzugsbereichen von 100 – 150 m<sup>2</sup>/g,  
100 – 135 m<sup>2</sup>/g und 100 – 120 m<sup>2</sup>/g,

BET-Oberfläche	100 – 190 m <sup>2</sup> /g mit dem Vorzugsbereich von 100 – 170 m <sup>2</sup> /g, 100 – 160 m <sup>2</sup> /g, 100 – 140 m <sup>2</sup> /g und 110 – 135 m <sup>2</sup> /g,
DBP-Zahl	180 – 300 g/(100 g), Vorzugsbereich 200 – 280 g/(100 g),
Searszahl V <sub>2</sub>	15 – 28 ml/(5 g) mit dem Vorzugsbereich von 20 – 28 ml/(5 g), 22 – 28 ml/(5 g) und besonders 25 – 28 ml/(5 g),
Feuchte	4 – 8 %

sowie gegebenenfalls einen oder mehreren der folgenden physikalisch-chemischen Parameter

10	Verhältnis Searszahl V <sub>2</sub> zu BET-Oberfläche	0.140 – 0.280 ml/(5 m <sup>2</sup> ), mit den Vorzugs- bereichen 0.150 – 0.280 ml/(5 m <sup>2</sup> ), 0.170 – 0.280 ml/(5 m <sup>2</sup> ), 0.180 – 0.280 ml/(5 m <sup>2</sup> ) und besonders bevorzugt 0.190 – 0.280 ml/(5 m <sup>2</sup> ) und 0.190 – 0.250 ml/(5 m <sup>2</sup> ),
15	Verhältnis BET zu CTAB	0.9 – 1.2 bevorzugt 1 – 1.15,
	Primärteilchendurchmesser	10 – 80 nm

eingesetzt werden kann und das dadurch gekennzeichnet ist, dass zunächst

- 20 a) eine wässrige Lösung eines Alkali- oder Erdalkalisilikats und/oder einer organischen und/oder anorganischen Base mit einer Alkalizahl von 7 bis 30 vorgelegt und
- b) in diese Vorlage unter Rühren bei 55 bis 95 °C für 10 bis 120, bevorzugt 10 bis 60 Minuten, besonders bevorzugt 60 bis 100 Minuten, gleichzeitig Wasserglas und ein Säuerungsmittel derart zudosiert wird, dass während der Fällung die AZ-Zahl konstant  
25 zwischen 7 bis 30 bleibt,
- c) mit einem Säuerungsmittel auf einen pH-Wert von ca. 2.5 bis 6 angesäuert und
- d) filtriert, gewaschen, getrocknet und ggf. granuliert wird.

- Die Vorlage kann ca. 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80 oder 90 % des Endvolumens der Fällung
- 30 betragen. Die zur Vorlage gegebenen basischen Verbindungen sind insbesondere ausgewählt aus der Gruppe der Alkalihydroxide, Erdalkalihydroxide, Alkalicarbonate, Alkalihydrogencarbonate

und Alkalisilikate. Bevorzugt werden Wasserglas und/oder Natronlauge verwendet.

Die konstante Alkalizahl in der Vorlage und während des Schrittes b) liegt im Bereich von 7 bis 30, bevorzugt bei 10 bis 30, besonders bevorzugt liegt sie bei 15 bis 25, ganz besonders  
5 bevorzugt wird die AZ-Zahl auf einem Wert zwischen 18 und 22 gehalten.

Optional kann die Zudosierung während Schritt b) unterbrochen werden, wobei dann die Schritte

b') Stoppen der Zudosierung für 30 bis 90 Minuten unter Einhaltung der Temperatur und  
10 b'') anschließend bei gleicher Temperatur für 10 bis 120, bevorzugt 10 bis 60 Minuten, gleichzeitig Wasserglas und ein Säuerungsmittel derart zudosieren, dass die AZ-Zahl während der Fällung konstant bleibt, ausgeführt werden.

15 Ferner kann optional eine zusätzliche Zugabe von organischen oder anorganischen Salzen während der Schritte a) und/oder b) und/oder b') und/oder b'') erfolgen. Dies kann in Lösung oder als Feststoff, jeweils kontinuierlich über die Zugabezeit des Wasserglases und des Säuerungsmittels oder als Batchzugabe durchgeführt werden. Es ist auch möglich, die Salze in einer oder beiden Komponenten zu lösen und dann gleichzeitig mit diesen zuzugeben.

20

Als anorganische Salze werden bevorzugt Alkali- oder Erdalkalisalze verwendet. Insbesondere können alle Kombinationen der folgenden Ionen eingesetzt werden:

$\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Rb}^+$ ,  $\text{Be}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{H}^+$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{SO}_3^{2-}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{HSO}_4^-$ ,  $\text{PO}_3^{3-}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{OH}^-$ ,  $\text{TiO}_3^{2-}$ ,  $\text{ZrO}_3^{2-}$ ,  $\text{ZrO}_4^{4-}$ ,  $\text{AlO}_2^-$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_4^{2-}$ ,  $\text{BO}_4^{3-}$ .

25

Als organische Salze sind die Salze der Ameisen-, Essig- und Propionsäure geeignet. Als Kation seien die genannten Alkali- oder Erdalkalitionen genannt. Die Konzentration dieser Salze in der Zugabelösung kann 0.01 bis 5 mol/l betragen. Bevorzugt wird als anorganisches Salz  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  verwendet.

30

Neben Wasserglas (Natriumsilikat-Lösung) können auch andere Silikate wie Kalium- oder

Calciumsilikat verwendet werden. Als Säuerungsmittel können neben Schwefelsäure auch andere Säuerungsmittel wie HCl, HNO<sub>3</sub>, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> oder CO<sub>2</sub> eingesetzt werden.

In Schritt d) wird die gefällte Kieselsäure zunächst filtriert und anschließend mit Wasser gewaschen und getrocknet. Dabei wird die Kieselsäure so lange gewaschen, bis der Gehalt an Natriumsulfat < 4 Gew.-% beträgt. Die Messung des Natriumsulfatgehalts kann nach dem dem Fachmann bekannten Verfahren, wie z. B. in der EP 0 754 650 A1 beschrieben, erfolgen.

Die Filtration und Lang- oder Kurzeittrocknung der erfindungsgemäßen Kieselsäuren sind dem Fachmann geläufig und können z. B. in oben genannten Dokumenten nachgelesen werden.

Die Filtration und Lang- oder Kurzeittrocknung der erfindungsgemäßen Kieselsäuren sind dem Fachmann geläufig und können z. B. in den genannten Dokumenten nachgelesen werden.

Bevorzugt wird die fällungsgemäße Kieselsäure in einem Stromtrockner, Sprühtrockner, Etagentrockner, Bandtrockner, Drehrohtrockner, Flash-Trockner, Spin-Flash-Trockner oder Düsenturm getrocknet. Diese Trocknungsvarianten schließen den Betrieb mit einem Atomizer, einer Ein- oder Zweistoffdüse oder einem integrierten Fließbett ein. Nach der Trocknung kann gegebenenfalls eine Vermahlung und/oder Granulation mit einem Walzenkompaktor durchgeführt werden. Bevorzugt weist die erfindungsgemäße Fällungskieselsäure nach dem Trocknungsschritt oder der Vermahlung oder der Granulation eine Partikelform mit einem mittleren Durchmesser von über 15 µm, insbesondere über 80 µm, besonders bevorzugt über 200 µm auf (Bestimmung gemäß ISO 2591-1, Dezember 1988). Besonders bevorzugt liegen die erfindungsgemäßen Fällungskieselsäuren im Form eines Pulvers mit einem mittleren Durchmesser über 15 µm oder in Form von im wesentlichen runden Partikeln mit einem mittleren Durchmesser über 80 µm (Micro Bead) oder in Form von Granulaten mit einem mittleren Durchmesser  $\geq 1$  mm vor.

Ein weitere Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist die Verwendung einer Fällungskieselsäure, mit einer

CTAB-Oberfläche

100 – 160 m<sup>2</sup>/g mit dem Vorzugsbereichen von 100 – 150 m<sup>2</sup>/g,

	100 – 135 m <sup>2</sup> /g und 100 – 120 m <sup>2</sup> /g,
BET-Oberfläche	100 – 190 m <sup>2</sup> /g mit dem Vorzugsbereich von 100 - 170 m <sup>2</sup> /g, 100 – 160 m <sup>2</sup> /g, 100 – 140 m <sup>2</sup> /g und 110 – 135 m <sup>2</sup> /g,
DBP-Zahl	180 – 300 g/(100 g), Vorzugsbereich 200 – 280 g/(100 g),
5 Searszahl V <sub>2</sub>	15 – 28 ml/(5 g) mit dem Vorzugsbereich von 20 – 28 ml/(5 g), 22 – 28 ml/(5 g) und besonders 25 – 28 ml/(5 g),
Feuchte	4 – 8 %

sowie gegebenenfalls einen oder mehreren der folgenden physikalisch-chemischen Parameter

10

Verhältnis Searszahl V<sub>2</sub> zu BET-Oberfläche 0.140 – 0.280 ml/(5 m<sup>2</sup>), mit den Vorzugs-  
bereichen 0.150 – 0.280 ml/(5 m<sup>2</sup>), 0.170 –  
0.280 ml/(5 m<sup>2</sup>), 0.180 – 0.280 ml/(5 m<sup>2</sup>) und  
besonders bevorzugt 0.190 – 0.280 ml/(5 m<sup>2</sup>)  
und 0.190 – 0.250 ml/(5 m<sup>2</sup>),

15

Verhältnis BET zu CTAB 0.9 – 1.2 bevorzugt 1 – 1.15,

Primärteilchendurchmesser 10 – 80 nm

20

zur Herstellung von Elastormischungen, vulkanisierbaren Kautschukmischungen und/oder  
sonstigen Vulkanisaten.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung sind Elastormischungen, vulkanisierbare  
Kautschukmischungen und/oder sonstige Vulkanisate, die die erfindungsgemäße Kieselsäure  
enthalten, wie beispielsweise Formkörper wie Luftreifen, Reifenlaufflächen, Kabelmäntel,  
25 Schläuche, Treibriemen, Förderbänder, Walzenbeläge, Reifen, Schuhsohlen, Dichtungsringe und  
Dämpfungselemente.

Weiterhin können die erfindungsgemäßen Kieselsäuren in allen Anwendungsgebieten verwendet  
werden, in denen üblicherweise Kieselsäuren eingesetzt werden, wie z. B. in  
30 Batterieseparatoren, als Anti-Blocking-Mittel, als Mattierungsmittel in Farben und Lacken, als  
Träger von Agrarprodukten und Nahrungsmitteln, in Beschichtungen, in Druckfarben, in  
Feuerlöschpulvern, in Kunststoffen, im Bereich Non impact printing, in Papiermasse, im Bereich



Personal care und Spezialanwendungen.

Unter Verwendung im Bereich non impact printing, z. B. im Inkjet-Verfahren, ist die Verwendung der erfindungsgemäßen Kieselsäuren in

- Druckfarben zur Verdickung oder zum Verhindern von Spritzen und Abliegen,
- 5 - Papier als Füllstoff, Streichpigment, Lichtpauspapier, Thermopapier, Thermosublimation zur Verhinderung des Durchschlagens von Druckfarben, Verbesserung der Bildgrundruhe und Kontrast, Verbesserung der Punktschärfe und der Farbbrillanz zu verstehen.

Unter Verwendung im Bereich personal care ist die Verwendung der erfindungsgemäßen Kieselsäuren als Füllstoff oder Verdickungsmittel z. B. im Bereich der Pharmazie oder  
10 Körperpflege zu verstehen.

Optional kann die erfindungsgemäße Kieselsäure mit Silanen oder Organosilanen der Formeln I bis III modifiziert werden

- 15  $[\text{SiR}^1_n(\text{OR})_t(\text{Alk})_m(\text{Ar})_p]_q[\text{B}]$  (I),  
 $\text{SiR}^1_n(\text{OR})_{3-n}(\text{Alkyl})$  (II),  
 oder  
 $\text{SiR}^1_n(\text{OR})_{3-n}(\text{Alkenyl})$  (III),

20 in denen bedeuten

B: -SCN, -SH, -Cl, -NH<sub>2</sub>, -OC(O)CHCH<sub>2</sub>, -OC(O)C(CH<sub>3</sub>)CH<sub>2</sub> (wenn q = 1) oder  
 -S<sub>w</sub>- (wenn q = 2), wobei B chemisch an Alk gebunden ist,

R und R<sup>1</sup>: aliphatischer, olefinischer, aromatischer oder arylaromatischer Rest mit 2 – 30 C-  
 Atomen, der optional mit den folgenden Gruppen substituiert sein kann:  
 25 Hydroxy-, Amino-, Alkoholat-, Cyanid-, Thiocyanid-, Halogen-, Sulfonsäure-,  
 Sulfonsäureester-, Thiol-, Benzoessäure-, Benzoessäureester-, Carbonsäure-,  
 Carbonsäureester-, Acrylat-, Metacrylat-, Organosilanrest, wobei R und R<sup>1</sup> eine  
 gleiche oder verschiedene Bedeutung oder Substituierung haben können.

n: 0, 1 oder 2,

30 Alk: einen zweiwertigen unverzweigten oder verzweigten Kohlenwasserstoffrest mit 1  
 bis 6 Kohlenstoffatomen,

m: 0 oder 1,

- Ar: einen Arylrest mit 6 bis 12 C-Atomen, bevorzugt 6 C-Atomen, der mit den folgenden Gruppen substituiert sein kann: Hydroxy-, Amino-, Alkoholat-, Cyanid-, Thiocyanid-, Halogen-, Sulfonsäure-, Sulfonsäureester-, Thiol-, Benzoessäure-, Benzoessäureester-, Carbonsäure-, Carbonsäureester-, Organosilanrest.
- 5 p: 0 oder 1, mit der Maßgabe, dass p und n nicht gleichzeitig 0 bedeuten,  
 q: 1 oder 2,  
 w: eine Zahl von 2 bis 8,  
 r: 1, 2 oder 3, mit der Maßgabe, dass  $r + n + m + p = 4$ ,
- Alkyl: einen einwertigen unverzweigten oder verzweigten gesättigten  
 10 Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen, bevorzugt 2 bis 8 Kohlenstoffatomen,  
 Alkenyl: einen einwertigen unverzweigten oder verzweigten ungesättigten Kohlenwasserstoffrest mit 2 bis 20 Kohlenstoffatomen, bevorzugt 2 bis 8 Kohlenstoffatomen.
- 15 Auch kann die erfindungsgemäße Kieselsäure mit Siliciumorganischen Verbindungen der Zusammensetzung  $\text{SiR}^2_{4-n}\text{X}_n$  (mit  $n = 1, 2, 3, 4$ ),  $[\text{SiR}^2_x\text{X}_y\text{O}]_z$  (mit  $0 \leq x \leq 2$ ;  $0 \leq y \leq 2$ ;  $3 \leq z \leq 10$ , mit  $x + y = 2$ ),  $[\text{SiR}^2_x\text{X}_y\text{N}]_z$  (mit  $0 \leq x \leq 2$ ;  $0 \leq y \leq 2$ ;  $3 \leq z \leq 10$ , mit  $x + y = 2$ ),  $\text{SiR}^2_n\text{X}_m\text{OSiR}^2_o\text{X}_p$  (mit  $0 \leq n \leq 3$ ;  $0 \leq m \leq 3$ ;  $0 \leq o \leq 3$ ;  $0 \leq p \leq 3$ , mit  $n + m = 3$ ,  $o + p = 3$ ),  
 20  $\text{SiR}^2_n\text{X}_m\text{NSiR}^2_o\text{X}_p$  (mit  $0 \leq n \leq 3$ ;  $0 \leq m \leq 3$ ;  $0 \leq o \leq 3$ ;  $0 \leq p \leq 3$ , mit  $n + m = 3$ ,  $o + p = 3$ ),  $\text{SiR}^2_n\text{X}_m[\text{SiR}^2_x\text{X}_y\text{O}]_z\text{SiR}^2_o\text{X}_p$  (mit  $0 \leq n \leq 3$ ;  $0 \leq m \leq 3$ ;  $0 \leq x \leq 2$ ;  $0 \leq y \leq 2$ ;  $0 \leq o \leq 3$ ;  $0 \leq p \leq 3$ ;  $1 \leq z \leq 10000$ , mit  $n + m = 3$ ,  $x + y = 2$ ,  $o + p = 3$ ) modifiziert werden. Bei diesen Verbindungen kann es sich um lineare, cyclische und verzweigte Silan-, Silazan- und Siloxanverbindungen handeln. Bei  $\text{R}^2$  kann es sich um substituierte und/oder unsubstituierte  
 25 Alkyl- und/oder Arylreste mit 1 – 20 Kohlenstoffatomen handeln, welche mit funktionellen Gruppen wie der Hydroxygruppe, der Aminogruppe, Polyethern wie Ethylenoxid und/oder Propylenoxid und Halogenidgruppen wie Fluorid substituiert sein können.  $\text{R}^2$  kann auch Gruppen wie Alkoxy-, Alkenyl-, Alkynyl- und Aryl-Gruppen und schwefelhaltige Gruppen enthalten. Bei X kann es sich um reaktive Gruppen wie Silanol-, Amino-, Thiol-, Halogen-,  
 30 Alkoxy- Alkenylgruppen und einen Wasserstoff-Rest handeln.

Bevorzugt werden lineare Polysiloxane der Zusammensetzung  $\text{SiR}^2_n\text{X}_m[\text{SiR}^2_x\text{X}_y\text{O}]_z\text{SiR}^2_o\text{X}_p$  (mit  $0 \leq n \leq 3$ ;  $0 \leq m \leq 3$ ;  $0 \leq x \leq 2$ ;  $0 \leq y \leq 2$ ;  $0 \leq o \leq 3$ ;  $0 \leq p \leq 3$ ;  $1 \leq z \leq 10000$ , mit  $n + m = 3$ ;  $x + y = 2$ ;  $o + p = 3$ ) verwendet, bei welchen  $\text{R}^2$  bevorzugt durch Methyl repräsentiert wird.

- 5 Besonders bevorzugt werden Polysiloxane der Zusammensetzung  $\text{SiR}^2_n\text{X}_m[\text{SiR}^2_x\text{X}_y\text{O}]_z\text{SiR}^2_o\text{X}_p$  (mit  $0 \leq n \leq 3$ ;  $0 \leq m \leq 1$ ;  $0 \leq x \leq 2$ ;  $0 \leq y \leq 2$ ;  $0 \leq o \leq 3$ ;  $0 \leq p \leq 1$ ;  $1 \leq z \leq 1000$ , mit  $n + m = 3$ ,  $x + y = 2$ ,  $o + p = 3$ ) verwendet, bei welchen  $\text{R}^2$  bevorzugt durch Methyl repräsentiert wird.

Die Modifizierung der optional granulierten, ungranulierten, vermahlenden und/oder  
 10 unvermahlenden Fällungskieselsäure mit einem oder mehreren der genannten Organosilanen kann in Mischungen von 0.5 bis 50 Teilen, bezogen auf 100 Teile Fällungskieselsäure, insbesondere 1 bis 15 Teile, bezogen auf 100 Teile Fällungskieselsäure erfolgen, wobei die Reaktion zwischen Fällungskieselsäure und Organosilan während der Mischungsherstellung (in situ) oder außerhalb  
 15 durch Aufsprühen und anschließendes Tempern der Mischung, durch Mischen des Organosilans und der Kieselsäuresuspension mit anschließender Trocknung und Temperung (zum Beispiel gemäß DE 3437473 und DE 19609619) oder gemäß des Verfahrens beschrieben in DE 19609619 oder DE-PS 4004781 durchgeführt werden kann.

Als Organosiliziumverbindungen eignen sich grundsätzlich alle bifunktionellen Silane, die  
 20 einerseits eine Kopplung zu dem silanolgruppenhaltigen Füllstoff und andererseits eine Kopplung zum Polymer bewerkstelligen können. Übliche verwendete Mengen der Organosiliziumverbindungen sind 1 bis 10 Gew.-% bezogen, auf die Gesamtmenge an Fällungskieselsäure.

Beispiele für diese Organosiliziumverbindungen sind:

- 25 Bis(3-triethoxysilylpropyl)tetrasulfan, Bis(3-triethoxysilylpropyl)disulfan, Vinyltrimethoxysilan, Vinyltriethoxysilan, 3-Mercaptopropyltrimethoxysilan, 3-Mercaptopropyltriethoxysilan, 3-Aminopropyltrimethoxysilan, 3-Aminopropyltriethoxysilan. Weitere Organosiliziumverbindungen sind in WO 99/09036, EP 1108231, DE 10137809, DE 10163945, DE 10223658 beschrieben.

- 30 In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung kann als Silan das Bis(triethoxysilylpropyl)tetrasulfan eingesetzt werden.

Die erfindungsgemäße Kieselsäure kann in Elastomerenmischungen, Reifen oder vulkanisierbaren Kautschukmischungen als Verstärkerfüllstoff in Mengen von 5 bis 200 Teilen, bezogen auf 100 Teile Kautschuk als Pulver, kugelförmiges Produkt oder Granulat sowohl mit Silanmodifizierung als auch ohne Silanmodifizierung eingemischt werden.

- 5 Kautschuk- und Elastomerenmischungen sind im Sinne der vorliegenden Erfindung als äquivalent zu betrachten.

- Die Silanolgruppen auf der Kieselsäureoberfläche fungieren in Kautschuk-, bzw. in Gummimischungen als mögliche chemische Reaktionspartner mit einem Kopplungsreagens.
- 10 Dieses ist zum Beispiel ein bifunktionelles Silan wie Bis(3-triethoxysilylpropyl)tetrasulfan, welches die Anbindung der Kieselsäure an die Kautschukmatrix ermöglicht. Durch eine möglichst hohe Anzahl an Silanolgruppen erreicht man also eine hohe Wahrscheinlichkeit einer Kopplung zwischen Kieselsäure und dem Kopplungsreagens und dadurch eine hohe Wahrscheinlichkeit der Anbindung der Kieselsäure an die Kautschukmatrix, was letztendlich zu
- 15 einem höherem Verstärkungspotential führt. Die Searszahl  $V_2$  ist ein Maß zur Beschreibung der Silanolgruppenanzahl der Kieselsäure, während die BET-Oberfläche einer Kieselsäure deren spezifische Oberfläche beschreibt, welche einen großen Einfluß auf das Verarbeitungsverhalten und andere gummithechnische Eigenschaften eines Compounds hat.

- Die Angabe der absoluten Zahl der Silanolgruppen alleine reicht jedoch nicht aus, um eine
- 20 Fällungskieselsäure hinreichend zu charakterisieren, da Fällungskieselsäuren mit hoher Oberfläche in der Regel eine höhere absolute Anzahl an Silanolgruppen aufweisen als Fällungskieselsäuren mit einer niedrigen Oberfläche. Wichtig ist daher der Quotienten aus Searszahl  $V_2$ /BET. So wird das durch die Silanolgruppen generierte Verstärkungspotential pro eingebrachter, spezifischer Oberflächeneinheit darstellbar.

25

Neben Mischungen, die ausschließlich die erfindungsgemäßen Kieselsäuren, mit und ohne den genannten Organosilanen, als Füllstoffe enthalten, können die Elastomeren- oder Kautschukmischungen zusätzlich mit einem oder mehreren mehr oder weniger verstärkenden Füllstoffen gefüllt sein.

- 30 Als weitere Füllstoffe können folgende Materialien eingesetzt werden:

- Ruße: Die hierbei zu verwendenden Ruße sind nach dem Flammruß-, Furnace- oder Gasruß-Verfahren hergestellt und besitzen BET-Oberflächen von 20 bis 200 m<sup>2</sup>/g,

wie z. B. SAF-, ISAF-, HSAF-, HAF-, FEF- oder GPF-Ruße. Die Ruße können gegebenenfalls auch Heteroatome wie zum Beispiel Silizium enthalten.

- hochdisperse pyrogene Kieselsäuren, hergestellt zum Beispiel durch  
Flammenhydrolyse von Siliziumhalogeniden. Die Kieselsäuren können  
5 gegebenenfalls auch als Mischoxide mit anderen Metalloxiden, wie Al-, Mg-,  
Ca-, Ba-, Zn- und Titanoxiden vorliegen.
- weitere kommerzielle Kieselsäuren
- Synthetische Silicate, wie Aluminiumsilicat, Erdalkalisilicate wie Magnesiumsilicat  
oder Calciumsilicat, mit BET-Oberflächen von 20 bis 400 m<sup>2</sup>/g und  
10 Primärteilchendurchmessern von 10 bis 400 nm
- Synthetische oder natürliche Aluminiumoxide und -hydroxide
- Natürliche Silicate, wie Kaolin andere natürlich vorkommende  
Siliziumdioxidverbindungen
- Glasfaser und Glasfaserprodukte (Matten, Stränge) oder Mikroglaskugeln
- 15 - Stärke und modifizierte Stärketypen
- Naturfüllstoffe, wie zum Beispiel Clays und Kieselkreide

Das Verschnittverhältnis richtet sich auch hier, wie bei der Dosierung der Organosilane, nach dem zu erzielenden Eigenschaftsbild der fertigen Gummimischung. Ein Verhältnis von 5 - 95 %  
20 zwischen den erfindungsgemäßen Kieselsäuren und den anderen oben genannten Füllstoffen (auch als Gemisch) ist denkbar und wird in diesem Rahmen auch realisiert.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform können 10 bis 150 Gew.-Teile Kieselsäuren, ganz oder teilweise bestehend aus der erfindungsgemäßen Kieselsäure, gegebenenfalls  
25 zusammen mit 0 bis 100 Gew.-Teilen Ruß, sowie 1 bis 10 Gew.-Teile einer Organosiliziumverbindung, jeweils bezogen auf 100 Gew.-Teile Kautschuk, zur Herstellung der Mischungen eingesetzt werden.

Neben den erfindungsgemäßen Kieselsäuren, den Organosilanen und anderen Füllstoffen bilden  
30 die Elastomere einen weiteren wichtigen Bestandteil der Kautschukmischung. Zu nennen wären hierbei Elastomere, natürliche und synthetische, ölgestreckt oder nicht, als Einzelpolymer oder Verschnitt (Blend) mit anderen Kautschuken, wie zum Beispiel Naturkautschuke, Polybutadien

(BR), Polyisopren (IR), Styrol/Butadien-Copolymerisate mit Styrolgehalten von 1 bis 60, vorzugsweise 2 bis 50 Gew.-% (SBR) insbesondere hergestellt mittels des Lösungspolymerisationsverfahrens, Butylkautschuke, Isobutylen/Isopren-Copolymerisate (IIR), Butadien/Acrylnitril-Copolymere mit Acrylnitrilgehalten von 5 bis 60, vorzugsweise 10 bis 50 Gew.-% (NBR), teilhydrierter oder vollständig hydrierter NBR-Kautschuk (HNBR), Ethylen/Propylen/Dien-Copolymerisate (EPDM), sowie Mischungen dieser Kautschuke.

Ferner kommen für Kautschukgemische mit den genannten Kautschuken die folgenden zusätzlichen Kautschuke in Frage: Carboxylkautschuke, Epoxidkautschuke, Trans-Polypentenamer, halogenierte Butylkautschuke, Kautschuke aus 2-Chlor-Butadien, Ethylen-Vinylacetat-Copolymere, Ethylen-Propylen-Copolymere, gegebenenfalls auch chemische Derivate des Naturkautschuks sowie modifizierte Naturkautschuke.

Bevorzugte Synthesekautschuke sind beispielsweise bei W. Hofmann, „Kautschuktechnologie“, Genter Verlag, Stuttgart 1980, beschrieben.

Für die Herstellung der erfindungsgemäßen Reifen sind insbesondere anionisch polymerisierte L-SBR-Kautschuke (Lösungs-SBR) mit einer Glasübergangstemperatur oberhalb von -50 °C sowie deren Mischungen mit Dienkautschuken von Interesse.

Die erfindungsgemäßen Kieselsäuren, mit oder ohne Silan, können Einsatz in allen Gummianwendungen, wie zum Beispiel Formkörper, Reifen, Reifenlaufflächen, Fördergurte, Förderbänder, Dichtungen, Treibriemen, Schläuche, Schuhsohlen, Kabelmäntel, Walzenbeläge, Dämpfungselemente etc. finden.

Die Einarbeitung dieser Kieselsäure und die Herstellung der diese Kieselsäure enthaltenden Mischungen erfolgt in der in der Gummiindustrie üblichen Art und Weise auf einem Innenmischer oder Walzwerk bei bevorzugt 80 – 200 °C. Die Darreichungs- bzw. Einsatzform der Kieselsäuren kann sowohl als Pulver, kugelförmiges Produkt oder Granulat erfolgen. Auch hier unterscheiden sich die erfindungsgemäßen Kieselsäuren nicht von den bekannten hellen Füllstoffen.

Die erfindungsgemäßen Kautschukvulkanisate können weitere Kautschukhilfsstoffe in den üblichen Dosierungen enthalten, wie Reaktionsbeschleuniger, Alterungsschutzmittel, Wärmestabilisatoren, Lichtschutzmittel, Ozonschutzmittel, Verarbeitungshilfsmittel,

Weichmacher, Tackifier, Treibmittel, Farbstoffe, Pigmente, Wachse, Streckmittel, organische Säuren, Verzögerer, Metalloxide sowie Aktivatoren, wie Triethanolamin, Polyethylenglykol, Hexantriol. Diese Verbindungen sind in der Kautschukindustrie bekannt.

- 5 Die Kautschukhilfsmittel können in bekannten Mengen, die sich unter anderem nach dem Verwendungszweck richten, eingesetzt werden. Übliche Mengen sind zum Beispiel Mengen von 0.1 bis 50 Gew.-%, bezogen auf den eingesetzten Kautschuk. Als Vernetzer können Schwefel oder schwefel spendende Substanzen eingesetzt werden. Die erfindungsgemäßen Kautschukmischungen können darüber hinaus Vulkanisationsbeschleuniger enthalten. Beispiele  
10 für geeignete Hauptbeschleuniger sind Mercaptobenzthiazole, Sulfenamide, Thiurame, Dithiocarbamate in Mengen von 0.5 bis 3 Gew.-%. Beispiele für Cobeschleuniger sind Guanidien, Thioharnstoffe und Thiocarbonate in Mengen von 0.5 bis 5 Gew.-%. Schwefel kann üblicherweise in Mengen von 0.1 bis 10 Gew.-%, bevorzugt 1 bis 3 Gew.-%, bezogen auf den eingesetzten Kautschuk, eingesetzt werden.

15

Die erfindungsgemäßen Kieselsäuren können in Kautschuken eingesetzt werden, die mit Beschleunigern und/oder Schwefel, aber auch peroxidisch vernetzbar sind.

- Die Vulkanisation der erfindungsgemäßen Kautschukmischungen kann bei Temperaturen von  
20 100 bis 200 °C, bevorzugt 130 bis 180 °C, gegebenenfalls unter Druck von 10 bis 200 bar erfolgen. Die Abmischung der Kautschuke mit dem Füllstoff, gegebenenfalls Kautschukhilfsmitteln und der Organosiliziumverbindung kann in bekannten Mischaggregaten, wie Walzen, Innenmischern und Mischextrudern, durchgeführt werden.

- 25 Die erfindungsgemäßen Kautschukmischungen eignen sich zur Herstellung von Formkörpern, zum Beispiel für die Herstellung von Luftreifen, Reifenaufläufen für Sommer-, Winter- und Ganzjahresreifen, PKW-Reifen, Reifen für Nutzfahrzeuge, Motorradreifen, Reifenunterbauteilen, Kabelmänteln, Schläuchen, Treibriemen, Förderbändern, Walzenbelägen, Schuhsohlen, Dichtungsringen und Dämpfungselementen.

30

Die erfindungsgemäßen Kieselsäuren haben den Vorteil, dass sie den Kautschukvulkanisat eine höhere Verstärkung und somit einen verbesserten Abriebwiderstand aufgrund der höheren

Kautschukaktivität, gegenüber einer gleichen Kautschukmischung mit bisher bekannten Kieselsäuren, verleihen. Zudem zeigen sie sehr gute Dispersionen und auch Vorteile in der Vulkanisationszeit.

- 5 Die erfindungsgemäßen Kautschukmischungen sind insbesondere für die Herstellung von PKW-Reifenlaufflächen mit niedrigem Rollwiderstand oder guter Wintertauglichkeit geeignet. Ferner eignen sich die erfindungsgemäßen Kieselsäuren, ohne dem Zusatz von Organosiliziumverbindungen, im Blend mit einem typischen Laufflächenruß auch zur Verbesserung des Cut & Chip Verhaltes von Bau-, Landmaschinen- und Grubenreifen
- 10 (Definition und weitere Ausführungen siehe „New insights into the tear mechanism“ und Referenzen hierin, präsentiert auf der Tire Tech 2003 in Hamburg von Dr. W. Niedermeier).

Die Reaktionsbedingungen und die physikalisch/chemischen Daten der erfindungsgemäßen Fällungskieselsäuren werden mit den folgenden Methoden bestimmt:

15

#### **Bestimmung der Feuchte von Kieselsäuren**

Nach dieser Methode werden in Anlehnung an ISO 787-2 die flüchtigen Anteile (im folgenden der Einfachheit halber Feuchte genannt) von Kieselsäure nach 2 stündiger Trocknung bei 105 °C bestimmt. Dieser Trocknungsverlust besteht im allgemeinen überwiegend aus

20 Wasserfeuchtigkeit.

#### **Durchführung**

In ein trockenes Wägeglas mit Schliffdeckel (Durchmesser 8 cm, Höhe 3 cm) werden 10 g der pulverförmigen, kugelförmigen oder granulären Kieselsäure auf 0.1 mg genau eingewogen (Einwaage E). Die Probe wird bei geöffnetem Deckel 2 h bei  $105 \pm 2$  °C in einem

25 Trockenschrank getrocknet. Anschließend wird das Wägeglas verschlossen und in einem Exsikkatorschrank mit Kieselgel als Trocknungsmittel auf Raumtemperatur abgekühlt. Die Auswaage A wird gravimetrisch bestimmt.

Man bestimmt die Feuchte in % gemäß  $((E \text{ in g} - A \text{ in g}) * 100 \%) / (E \text{ in g})$ .

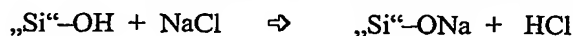
#### **Bestimmung der modifizierten Searszahl von Kieselsäuren**

30 Durch die Titration von Kieselsäure mit Kaliumhydroxid-Lösung im Bereich von pH 6 bis pH 9 läßt sich die modifizierte Searszahl (im folgenden Searszahl  $V_2$  genannt) als Maß für die Zahl an



freien Hydroxy-Gruppen bestimmen.

Der Bestimmungsmethode liegen die folgenden chemischen Reaktionen zu Grunde, wobei „Si“-OH eine Silanolgruppe der Kieselsäure symbolisieren soll:



#### Durchführung

10.00 g einer pulverförmigen, kugelförmigen oder granulären Kieselsäure mit  $5 \pm 1$  % Feuchte werden 60 Sekunden mit einer IKA-Universalmühle M 20 (550 W; 20 000 U/min) zerkleinert. Gegebenenfalls muß der Feuchtegehalt der Ausgangssubstanz durch Trocknen bei 105 °C im  
10 Trockenschrank oder gleichmäßiges Befeuchten eingestellt und die Zerkleinerung wiederholt werden. 2.50 g der so behandelten Kieselsäure werden bei Raumtemperatur in ein 250 ml Titriergefäß eingewogen und mit 60.0 ml Methanol p. A. versetzt. Nach vollständiger Benetzung der Probe werden 40.0 ml entionisiertes Wasser zugegeben und man dispergiert mittels eines Ultra Turrax T 25 Rührers (Rührwelle KV-18G, 18 mm Durchmesser) 30  
15 Sekunden lang bei einer Drehzahl von 18 000 U/min. Mit 100 ml entionisiertem Wasser werden die am Gefäßrand und Rührer anhaftenden Probepartikel in die Suspension gespült und in einem thermostatisiertem Wasserbad auf 25 °C temperiert.

Das pH-Messgerät (Fa. Knick, Typ: 766 pH-Meter Calimatic mit Temperaturfühler) und die pH-Elektrode (Einstabmesskette der Fa. Schott, Typ N7680) werden unter Verwendung von  
20 Pufferlösungen (pH 7.00 und 9.00) bei Raumtemperatur kalibriert. Mit dem pH-Meter wird zunächst der Ausgangs-pH-Wert der Suspension bei 25 °C gemessen, danach wird je nach Ergebnis mit Kaliumhydroxid-Lösung (0.1 mol/l) bzw. Salzsäurelösung (0.1 mol/l) der pH-Wert auf 6.00 eingestellt. Der Verbrauch an KOH- bzw. HCl-Lösung in ml bis pH 6.00 entspricht  $V_1'$ .

25 Danach werden 20.0 ml Natriumchlorid-Lösung (250.00 g NaCl p. A. mit entionisiertem Wasser auf 1 l aufgefüllt) zudosiert. Mit 0.1 mol/l KOH wird dann die Titration bis zum pH-Wert 9.00 fortgesetzt. Der Verbrauch an KOH-Lösung in ml bis pH 9.00 entspricht  $V_2'$ .

Anschliessend werden die Volumina  $V_1'$ , bzw.  $V_2'$  zunächst auf die theoretische Einwaage von 1 g normiert und mit 5 erweitert, woraus sich  $V_1$  und die Searszahl  $V_2$  in den Einheiten ml/(5 g)  
30 ergeben.

#### Bestimmung der BET-Oberfläche

Die spezifische Stickstoff-Oberfläche (im folgenden BET-Oberfläche genannt) der pulverförmigen, kugelförmigen oder granulären Kieselsäure wird gemäß ISO 5794-1/Annex D mit einem AREA-meter (Fa. Ströhlein, JUWE) bestimmt.

#### 5 Bestimmung der CTAB-Oberfläche

Die Methode beruht auf der Adsorption von CTAB (N-Hexadecyl-N,N,N-trimethylammoniumbromid) an der „äußeren“ Oberfläche der Kieselsäure, die auch als „kautschukwirksame Oberfläche“ bezeichnet wird, in Anlehnung an die ASTM 3765, bzw. NFT 45-007 (Kapitel 5.12.1.3). Die Adsorption von CTAB erfolgt in wässriger Lösung unter Rühren und Ultraschallbehandlung. Überschüssiges, nicht adsorbiertes CTAB wird durch Rücktitration mit NDSS (Diocetylnatriumsulfosuccinat-Lösung, „Aerosol OT“-Lösung) mit einem Titroprozessor ermittelt, wobei der Endpunkt durch das Maximum der Trübung der Lösung gegeben ist und mit einer Phototrode bestimmt wird. Die Temperatur während aller durchgeführten Operationen beträgt 23-25 °C um das Auskristallisieren von CTAB zu verhindern. Der Rücktitration liegt die folgende Reaktionsgleichung zu Grunde:



#### Geräte

- Titroprozessor METTLER Toledo Typ DL 55 und Titroprozessor METTLER Toledo Typ DL 70, jeweils ausgerüstet mit: pH-Elektrode, Fabrikat Mettler, Typ DG 111 und Phototrode, Fabrikat Mettler, Typ DP 550
- Titrierbecher 100 ml aus Polypropylen
- Titrierglasgefäß, 150 ml mit Deckel
- Druckfiltrationsgerät, 100 ml Inhalt
- 25 Membranfilter aus Cellulosenitrat, Porengröße 0.1 µm, 47 mm Ø, z. B. Whatman (Best. Nr. 7181-004)

#### Reagenzien

- Die Lösungen von CTAB (0.015 mol/l in entionisiertem Wasser) und NDSS (0.00423 mol/l in entionisiertem Wasser) werden gebrauchsfertig bezogen (Fa. Kraft, Duisburg: Bestell-Nr. 6056.4700 CTAB-Lösung 0.015 mol/l; Bestell-Nr. 6057.4700 NDSS-Lösung 0.00423 mol/l), bei 25 °C aufbewahrt und innerhalb von einem Monat aufgebraucht.

#### Durchführung

**Blindtitration**

Der Verbrauch an NDSS-Lösung zur Titration von 5 ml CTAB-Lösung ist 1 x täglich vor jeder Meßreihe zu prüfen. Dazu wird die Phototrode vor Beginn der Titration auf  $1000 \pm 20$  mV eingestellt (entsprechend einer Transparenz von 100 %).

- 5 Es werden genau 5.00 ml CTAB-Lösung in einen Titrierbecher pipettiert und man fügt 50.0 ml entionisiertes Wasser hinzu. Unter Rühren erfolgt die Titration mit NDSS-Lösung nach der dem Fachmann geläufigen Meßmethode mit dem Titroprozessor DL 55 bis zur max. Trübung der Lösung. Man bestimmt den Verbrauch  $V_I$  an NDSS-Lösung in ml. Jede Titration ist als Dreifachbestimmung auszuführen.

10 **Adsorption**

- 10.0 g der pulverförmigen, kugelförmigen oder granulierten Kieselsäure mit einem Feuchtegehalt von  $5 \pm 2$  % (gegebenenfalls wird der Feuchtegehalt durch Trocknen bei  $105^\circ\text{C}$  im Trockenschrank oder gleichmäßiges Befeuchten eingestellt) werden mit einer Mühle (Fa. Krups, Model KM 75, Artikel Nr. 2030-70) 30 Sekunden lang zerkleinert. Genau 500.0 mg der zerkleinerten Probe werden in ein 150 ml Titriergefäß mit Magnetrührstäbchen überführt und es werden genau 100.0 ml CTAB-Lösung zudosiert. Das Titriergefäß wird mit einem Deckel verschlossen und 15 Minuten mit einem Magnetrührer gerührt. Hydrophobe Kieselsäuren werden mit einem Ultra Turrax T 25 Rührer (Rührwelle KV-18G, 18 mm Durchmesser) bei 18 000 U/min maximal 1 min lang bis zur vollständigen Benetzung gerührt. Das Titriergefäß wird an den Titroprozessor DL 70 geschraubt und der pH-Wert der Suspension wird mit KOH (0.1 mol/l) auf einen Wert von  $9 \pm 0.05$  eingestellt. Es erfolgt eine 4 minütige Beschallung der Suspension in dem Titriergefäß in einem Ultraschallbad (Fa. Bandelin, Sonorex RK 106 S, 35 kHz) bei  $25^\circ\text{C}$ . Anschließend erfolgt eine umgehende Druckfiltration durch einen Membranfilter bei einem Stickstoffdruck von 1.2 bar. Der Vorlauf von 5 ml wird verworfen.

25 **Titration**

- 5.00 ml des übrigen Filtrats werden in einen 100 ml Titrierbecher pipettiert und mit entionisiertem Wasser auf 50.00 ml aufgefüllt. Der Titrierbecher wird an den Titroprozessor DL 55 geschraubt und unter Rühren erfolgt die Titration mit NDSS-Lösung bis zur maximalen Trübung. Man bestimmt den Verbrauch  $V_{II}$  an NDSS-Lösung in ml. Jede Trübung ist als Dreifachbestimmung auszuführen.

**Berechnung**

Mit Hilfe der Meßwerte

$V_I$  = Verbrauch an NDSS-Lösung in ml bei der Titration der Blindprobe

$V_{II}$  = Verbrauch an NDSS-Lösung in ml bei Verwendung des Filtrats

ergibt sich:

$V_I/V_{II}$  = Stoffmenge CTAB der Blindprobe / noch vorhandene Stoffmenge CTAB in der  
5 Filtratprobe.

Daraus folgt für die adsorbierte Stoffmenge N an CTAB in g:

$$N = ((V_I - V_{II}) * 5.5 \text{ g} * 5 \text{ ml}) / (V_I * 1000 \text{ ml}).$$

Da von 100 ml Filtrat nur 5 ml titriert wurden, 0.5 g Kieselsäure einer definierten Feuchte eingesetzt wurden und der Platzbedarf von 1 g CTAB  $578435 * 10^{-3} \text{ m}^2$  beträgt, folgt daraus:

10 CTAB-Oberfläche (nicht wasserkorrigiert) in  $\text{m}^2/\text{g} = (N * 20 * 578.435 \text{ m}^2/\text{g}) / (0.5 \text{ g})$  und

CTAB-Oberfläche (nicht wasserkorrigiert) in  $\text{m}^2/\text{g} = ((V_I - V_{II}) * 636.2785 \text{ m}^2/\text{g}) / V_I$ .

Die CTAB-Oberfläche wird auf die wasserfreie Kieselsäure bezogen, weshalb die folgende Korrektur durchgeführt wird.

CTAB-Oberfläche in  $\text{m}^2/\text{g} = (\text{CTAB-Oberfläche (nicht wasserkorrigiert) in } \text{m}^2/\text{g} * 100 \text{ \%}) /$

15  $(100 \text{ \%} - \text{Feuchte in \%})$ .

### **Bestimmung der DBP-Aufnahme**

Die DBP-Aufnahme (DBP-Zahl), die ein Maß für die Saugfähigkeit der Fällungskieselsäure ist, wird in Anlehnung an die Norm DIN 53601 wie folgt bestimmt:

#### **20 Durchführung**

12.50 g pulverförmige oder kugelförmige Kieselsäure mit 0 – 10 % Feuchtegehalt (gegebenenfalls wird der Feuchtegehalt durch Trocknen bei 105 °C im Trockenschrank eingestellt) werden in die Kneterkammer (Artikel Nummer 279061) des Brabender-Absorptometer "E" gegeben (ohne Dämpfung des Ausgangsfilters des

25 Drehmomentaufnehmers). Im Falle von Granulaten wird die Siebfraction von 3.15 bis 1 mm (Edelstahlsiebe der Fa. Retsch) verwendet (durch sanftes Drücken der Granulate mit einem Kunststoffspatel durch das Sieb mit 3.15 mm Porenweite). Unter ständigem Mischen (Umlaufgeschwindigkeit der Kneterschaukeln 125 U/min) tropft man bei Raumtemperatur durch den „Dosimaten Brabender T 90/50“ Dibutylphthalat mit einer Geschwindigkeit von 4 ml/min in  
30 die Mischung. Das Einmischen erfolgt mit nur geringem Kraftbedarf und wird anhand der Digitalanzeige verfolgt. Gegen Ende der Bestimmung wird das Gemisch pastös, was mittels eines steilen Anstieges des Kraftbedarfs angezeigt wird. Bei einer Anzeige von 600 digits

(Drehmoment von 0.6 Nm) wird durch einen elektrischen Kontakt sowohl der Knetter als auch die DBP-Dosierung abgeschaltet. Der Synchronmotor für die DBP-Zufuhr ist mit einem digitalen Zählwerk gekoppelt, so dass der Verbrauch an DBP in ml abgelesen werden kann.

#### Auswertung

- 5 Die DBP-Aufnahme wird in g/(100 g) angegeben und anhand der folgenden Formel aus dem gemessenen DBP-Verbrauch berechnet. Die Dichte von DBP beträgt bei 20 °C typischer Weise 1.047 g/ml.

$$\text{DBP-Aufnahme in g/(100 g)} = ((\text{Verbrauch an DBP in ml}) * (\text{Dichte des DBP in g/ml}) * 100) / (12.5 \text{ g}).$$

- 10 Die DBP-Aufnahme ist für die wasserfreie, getrocknete Kieselsäure definiert. Bei Verwendung von feuchten Fällungskieselsäuren ist der Wert mittels der folgenden Korrekturtabelle zu korrigieren. Der Korrekturwert entsprechend dem Wassergehalt wird zu dem experimentell bestimmten DBP-Wert addiert; z. B. würde ein Wassergehalt von 5.8 % einen Zuschlag von 33 g/(100 g) für die DBP-Aufnahme bedeuten.

15

**Korrekturtabelle für Dibutylphthalataufnahme -wasserfrei-**

% Wasser	.% Wasser				
	.0	.2	.4	.6	.8
0	0	2	4	5	7
1	9	10	12	13	15
2	16	18	19	20	22
3	23	24	26	27	28
4	28	29	29	30	31
5	31	32	32	33	33
6	34	34	35	35	36
7	36	37	38	38	39
8	39	40	40	41	41
9	42	43	43	44	44
10	45	45	46	46	47

**pH-Wert-Bestimmung**

Das Verfahren in Anlehnung an DIN EN ISO 787-9 dient zur Bestimmung des pH-Wertes einer wässrigen Suspension von Kieselsäuren bei 20 °C. Dazu wird eine wässrige Suspension der zu untersuchenden Probe hergestellt. Nach kurzzeitigem Schütteln der Suspension wird deren pH-

- 5 Wert mittels eines zuvor kalibrierten pH-Meters bestimmt.

**Durchführung**

- Vor der Durchführung der pH-Messung ist das pH-Messgerät (Fa. Knick, Typ: 766 pH-Meter Calimatic mit Temperaturfühler) und die pH-Elektrode (Einstabmesskette der Fa. Schott, Typ N7680) täglich unter Verwendung der Pufferlösungen bei 20 °C zu kalibrieren. Die
- 10 Kalibrierungsfunktion ist so zu wählen, dass die zwei verwendeten Pufferlösungen den erwarteten pH-Wert der Probe einschließen (Pufferlösungen mit pH 4.00 und 7.00, pH 7.00 und pH 9.00 und ggf. pH 7.00 und 12.00). Bei Verwendung von Granulaten werden zunächst 20.0 g Kieselsäure mittels einer Mühle (Fa. Krups, Modell KM 75, Artikel Nr. 2030-70) 20 s lang zerkleinert.
- 15 5.00 g pulverförmige oder kugelförmige Kieselsäure mit  $5 \pm 1$  % Feuchtegehalt (gegebenfalls wird der Feuchtegehalt durch Trocknen bei 105 °C im Trockenschrank oder gleichmäßiges Befeuchten vor der evtl. Zerkleinerung eingestellt) werden auf einer Präzisionswaage auf 0.01 g genau in eine zuvor tarierte Glas-Weithalsflasche eingewogen. 95.0 ml entionisiertes Wasser werden zu der Probe gegeben. Anschließend wird die Suspension im verschlossenen Gefäß für
- 20 die Dauer von 5 Minuten mittels einer Schüttelmaschine (Fa. Gerhardt, Modell LS10, 55 W, Stufe 7) bei Raumtemperatur geschüttelt. Die Messung des pH-Wertes erfolgt direkt im Anschluss an das Schütteln. Dazu wird die Elektrode zunächst mit entionisiertem Wasser, nachfolgend mit einem Teil der Suspension abgespült und anschließend in die Suspension eingetaucht. Nach Zugabe eines Magnetfisches in die Suspension wird bei einer konstanten
- 25 Rührgeschwindigkeit mit leichter Trombenbildung der Suspension die pH-Messung durchgeführt. Wenn das pH-Meter einen gleichbleibenden Wert anzeigt, wird der pH-Wert an der Anzeige abgelesen.

- Bei der Verwendung von hydrophober Kieselsäure erfolgt die Durchführung analog, allerdings
- 30 werden dann 5.00 g der evtl. zerkleinerten Probe mit  $5 \pm 1$  % Feuchtegehalt auf der Präzisionswaage auf 0.01 g genau in eine zuvor tarierte Glas-Weithalsflasche eingewogen. Es werden 50.0 ml Methanol p. A. und 50.0 ml entionisiertes Wasser hinzugegeben und

anschließend wird die Suspension im verschlossenen Gefäß für die Dauer von 5 Minuten mittels einer Schüttelmaschine (Fa. Gerhardt, Modell LS10, 55 W, Stufe 7) bei Raumtemperatur geschüttelt. Die Messung des pH-Wertes erfolgt ebenfalls unter Rühren, allerdings nach exakt 5 min.

5

#### **Bestimmung des Feststoffgehalts von Filterkuchen**

Nach dieser Methode wird der Feststoffgehalt von Filterkuchen durch Entfernen der flüchtigen Anteile bei 105 °C bestimmt.

#### **Durchführung**

- 10 In eine trockene, tarierte Porzellanschale (Durchmesser 20 cm) werden 100.00 g des Filterkuchens eingewogen (Einwaage E). Gegebenenfalls wird der Filterkuchen mit einem Spatel zerkleinert, um lockere Brocken von maximal 1 cm<sup>3</sup> zu erhalten. Die Probe wird bei 105 ± 2 °C in einem Trockenschrank bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Anschließend wird die Probe in einem Exsikkatorschrank mit Kieselgel als Trocknungsmittel auf Raumtemperatur abgekühlt.
- 15 Die Auswaage A wird gravimetrisch bestimmt.

Man bestimmt die Feststoffgehalt in % gemäß  $100 \% - ((E \text{ in g} - A \text{ in g}) * 100 \%) / (E \text{ in g})$ .

#### **Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit**

- Die Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit (LF) von Kieselsäuren wird in wässriger
- 20 Suspension durchgeführt.

#### **Durchführung**

- Bei Verwendung von Granulaten werden zunächst 20.0 g Kieselsäure mittels einer Mühle (Fa. Krups, Modell KM 75, Artikel Nr. 2030-70) 20 s lang zerkleinert. 4.00 g pulverförmige oder kugelförmige Kieselsäure mit 5 ± 1 % Feuchtegehalt (gegebenenfalls wird der Feuchtegehalt
- 25 durch Trocknen bei 105 °C im Trockenschrank oder gleichmäßiges Befeuchten vor der evtl. Zerkleinerung eingestellt) werden in 50.0 ml entionisiertem Wasser suspendiert und 1 min auf 100 °C erhitzt. Die auf 20 °C abgekühlte Probe wird auf genau 100 ml aufgefüllt und durch Umschütteln homogenisiert.
- Die Meßzelle des Leitfähigkeitsmeßgeräts LF 530 (Fa. WTW) wird mit einer kleinen
- 30 Probenmenge gespült, bevor die Meßzelle LTA01 in die Suspension getaucht wird. Der am Display angezeigte Wert entspricht der Leitfähigkeit bei 20 °C, da der externe Temperaturfühler

TFK 530 eine automatische Temperaturkompensation durchführt. Dieser Temperaturkoeffizient als auch die Zellenkonstante  $k$  sind vor jeder Meßreihe zu überprüfen.

Als Kalibrierlösung wird 0.01 mol/l Kaliumchlorid-Lösung verwendet (LF bei 20 °C = 1278  $\mu\text{S/cm}$ ).

5

#### **Bestimmung des Feststoffgehalts von Fällsuspensionen**

Der Feststoffgehalt der Fällsuspension wird gravimetrisch nach Filtration der Probe bestimmt.

##### **Durchführung**

100.0 ml der homogenisierten Fällsuspension ( $V_{\text{Suspension}}$ ) werden bei Raumtemperatur mit Hilfe  
10 eines Messzylinders abgemessen. Die Probe wird über einen Rundfilter (TYP 572, Fa. Schleicher & Schuell) in einer Porzellannutsche abgenutscht, aber nicht trockengesaugt, um Reißbildung des Filterkuchens zu verhindern. Anschließend wäscht man den Filterkuchen mit 100.0 ml entionisiertem Wasser. Der ausgewaschene Filterkuchen wird komplett abgenutscht, in eine tarierte Porzellanschale überführt und bei  $105 \pm 2$  °C in einem Trockenschrank bis zur  
15 Gewichtskonstanz getrocknet. Das Gewicht der getrockneten Kieselsäure ( $m_{\text{Probe}}$ ) wird ermittelt. Der Feststoffgehalt bestimmt sich gemäß:

Feststoffgehalt in g/l = ( $m_{\text{Probe}}$  in g) / ( $V_{\text{Suspension}}$  in l).

#### **Bestimmung der Alkalizahl**

20 Als Alkalizahl-Bestimmung (AZ), versteht man den Verbrauch an Salzsäure in ml (bei 50 ml Probevolumen, 50 ml dest. Wasser und einer verwendeten Salzsäure der Konzentration 0.5 mol/l) bei einer direkten potentiometrischen Titration von alkalischen Lösungen, bzw. Suspensionen bis zu einem pH-Wert von 8.30. Man erfasst hiermit den freien Alkaliegehalt der Lösung bzw. Suspension.

##### **Durchführung**

Das pH-Gerät (Fa. Knick, Typ: 766 pH-Meter Calimatic mit Temperaturfühler) und die pH-Elektrode (Einstabmesskette der Fa. Schott, Typ N7680) wird mit Hilfe zweier Pufferlösungen (pH = 7.00 und pH = 10.00) bei Raumtemperatur kalibriert. Die Einstabmesskette wird in die auf 40 °C temperierte Meßlösung bzw. -suspension bestehend aus 50.0 ml Probe und 50.0 ml  
30 entionisiertem Wasser getaucht. Anschließend gibt man tropfenweise Salzsäure-Lösung der Konzentration 0.5 mol/l hinzu, bis sich ein konstanter pH-Wert von 8.30 einstellt. Auf Grund des sich erst langsam einstellenden Gleichgewichts zwischen der Kieselsäure und dem freien



Alkaligehalt bedarf es einer Wartezeit von 15 min bis zu einem endgültigen Ablesen des Säureverbrauchs. Bei den gewählten Stoffmengen und Konzentrationen entspricht der abgelesene Salzsäureverbrauch in ml direkt der Alkalizahl, welche dimensionslos angegeben wird.

5

Die folgende Beispiele sollen die Erfindung näher erläutern, ohne ihren Umfang zu beschränken.

### **Beispiel 1 Herstellung der Kieselsäuren**

#### **Beispiel 1.1**

- 10 In einem Reaktor aus rostfreiem Edelstahl mit Propellerrührsystem und Doppelmantelheizung werden 1550 l Wasser sowie 141.4 kg Wasserglas (Dichte 1.348 kg/l, 27.0 % SiO<sub>2</sub>, 8.05 % Na<sub>2</sub>O) vorgelegt.

- Anschließend werden unter starken Rühren bei 92 °C für 80 Minuten 5.505 kg/min des oben genannten Wasserglases und ca. 0.65 kg/min Schwefelsäure (Dichte 1.83 kg/l, 96 % H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)  
15 zudosiert. Diese Schwefelsäuredosierung wird so geregelt, dass in dem Reaktionsmedium eine AZ-Zahl von 20 herrscht. Anschließend wird die Wasserglaszugabe gestoppt und die Schwefelsäure weiterzugeführt, bis ein pH-Wert von 5.0 (gemessen bei Raumtemperatur) erreicht ist.

- Die erhaltene Suspension wird mit einer Membranfilterpresse filtriert und mit Wasser  
20 gewaschen. Der Filterkuchen mit 21 % Feststoffgehalt wird mit wässriger Schwefelsäure und einem Scheraggregat verflüssigt. Die Kieselsäurespeise mit 18 % Feststoffgehalt und einem pH-Wert von 4.0 wird anschliessend unter Ammoniakdosierung düsenturmgetrocknet.

Das erhaltene Micro Bead Produkt weist eine BET-Oberfläche von 123 m<sup>2</sup>/g und eine CTAB-Oberfläche von 119 m<sup>2</sup>/g auf.

25

#### **Beispiel 1.2**

- In einem Reaktor aus rostfreiem Edelstahl mit Propellerrührsystem und Doppelmantelheizung werden 1550 l Wasser sowie 141.4 kg Wasserglas (Dichte 1.348 kg/l, 27.0 % SiO<sub>2</sub>, 8.05 % Na<sub>2</sub>O) vorgelegt.

- 30 Anschließend werden unter starken Rühren bei 88.5 °C für 80 Minuten 5.505 kg/min des oben genannten Wasserglases und ca. 0.65 kg/min Schwefelsäure (Dichte 1.83 kg/l, 96 % H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)

zudosiert. Diese Schwefelsäuredosierung wird so geregelt, dass in dem Reaktionsmedium eine AZ-Zahl von 20 herrscht. Anschließend wird die Wasserglaszugabe gestoppt und die Schwefelsäure weiterzugeführt, bis ein pH-Wert von 4.5 (gemessen bei Raumtemperatur) erreicht ist.

- 5 Die erhaltene Suspension wird mit einer Membranfilterpresse filtriert und mit Wasser gewaschen. Der Filterkuchen mit 19 % Feststoffgehalt wird mit wässriger Schwefelsäure und einem Scheraggregat verflüssigt. Die Kieselsäurespeise mit 17 % Feststoffgehalt und einem pH-Wert von 3.0 wird anschliessend unter Ammoniakdosierung düsenturmgetrocknet.
- Das erhaltene Micro Bead Produkt weist eine BET-Oberfläche von  $168 \text{ m}^2/\text{g}$  und eine CTAB-  
10 Oberfläche von  $148 \text{ m}^2/\text{g}$  auf.

### Beispiel 1.3

- In einem Reaktor aus rostfreiem Edelstahl mit Propellerrührsystem und Doppelmantelheizung werden 1550 l Wasser sowie 141.4 kg Wasserglas (Dichte  $1.348 \text{ kg/l}$ , 27.0 %  $\text{SiO}_2$ , 8.05 %  
15  $\text{Na}_2\text{O}$ ) vorgelegt.

- Anschließend werden unter starken Rühren bei  $93^\circ\text{C}$  für 80 Minuten  $5.505 \text{ kg/min}$  des oben genannten Wasserglases und ca.  $0.65 \text{ kg/min}$  Schwefelsäure (Dichte  $1.83 \text{ kg/l}$ , 96 %  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) zudosiert. Diese Schwefelsäuredosierung wird so geregelt, dass in dem Reaktionsmedium eine AZ-Zahl von 20 herrscht. Anschließend wird die Wasserglaszugabe gestoppt und die  
20 Schwefelsäure weiterzugeführt, bis ein pH-Wert von 5.0 (gemessen bei Raumtemperatur) erreicht ist.

- Die erhaltene Suspension wird mit einer Membranfilterpresse filtriert und mit Wasser gewaschen. Der Filterkuchen mit 21 % Feststoffgehalt wird mit wässriger Schwefelsäure und einem Scheraggregat verflüssigt. Die Kieselsäurespeise mit 18 % Feststoffgehalt und einem pH-  
25 Wert von 4.0 wird anschliessend unter Ammoniakdosierung sprühgetrocknet und walzengranuliert.

Das erhaltene granuläre Produkt weist eine BET-Oberfläche von  $126 \text{ m}^2/\text{g}$  und eine CTAB-Oberfläche von  $118 \text{ m}^2/\text{g}$  auf.

### 30 Beispiel 1.4

In einem Reaktor aus rostfreiem Edelstahl mit Propellerrührsystem und Doppelmantelheizung werden 1550 l Wasser sowie 141.4 kg Wasserglas (Dichte  $1.348 \text{ kg/l}$ , 27.0 %  $\text{SiO}_2$ , 8.05 %

Na<sub>2</sub>O) vorgelegt.

Anschließend werden unter starken Rühren bei 92 °C für 100 Minuten 5.505 kg/min des oben genannten Wasserglases und ca. 0.65 kg/min Schwefelsäure (Dichte 1.83 kg/l, 96 % H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) zudosiert. Diese Schwefelsäuredosierung wird so geregelt, dass in dem Reaktionsmedium eine  
5 AZ-Zahl von 20 herrscht. Anschließend wird die Wasserglaszugabe gestoppt und die Schwefelsäure weiterzugeführt, bis ein pH-Wert von 5.0 (gemessen bei Raumtemperatur) erreicht ist.

Die erhaltene Suspension wird mit einer Membranfilterpresse filtriert und mit Wasser gewaschen. Der Filterkuchen mit 22 % Feststoffgehalt wird mit wässriger Schwefelsäure und  
10 einem Scheraggregat verflüssigt. Die Kieselsäurespeise mit 19 % Feststoffgehalt und einem pH-Wert von 3.8 wird anschliessend unter Ammoniakdosierung sprühgetrocknet und walzengranuliert.

Das erhaltene granuläre Produkt weist eine BET-Oberfläche von 130 m<sup>2</sup>/g und eine CTAB-Oberfläche von 113 m<sup>2</sup>/g auf.

15

### Beispiel 1.5

In einem Reaktor aus rostfreiem Edelstahl mit Propellerrührsystem und Doppelmantelheizung werden 1550 l Wasser sowie 141.4 kg Wasserglas (Dichte 1.348 kg/l, 27.0 % SiO<sub>2</sub>, 8.05 %  
20 Na<sub>2</sub>O) vorgelegt.

Anschließend werden unter starken Rühren bei 92.0 °C für 100 Minuten 5.505 kg/min des oben genannten Wasserglases und ca. 0.65 kg/min Schwefelsäure (Dichte 1.83 kg/l, 96 % H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) zudosiert. Diese Schwefelsäuredosierung wird so geregelt, dass in dem Reaktionsmedium eine  
AZ-Zahl von 20 herrscht. Anschließend wird die Wasserglaszugabe gestoppt und die  
25 Schwefelsäure weiterzugeführt, bis ein pH-Wert von 5.0 (gemessen bei Raumtemperatur) erreicht ist.

Die erhaltene Suspension wird mit einer Membranfilterpresse filtriert und mit Wasser gewaschen. Der Filterkuchen mit 21 % Feststoffgehalt wird mit wässriger Schwefelsäure und einem Scheraggregat verflüssigt. Die Kieselsäurespeise mit 19 % Feststoffgehalt und einem pH-  
30 Wert von 4.0 wird anschliessend unter Ammoniakdosierung düsenturmgetrocknet.

Das erhaltene Micro Bead Produkt weist eine BET-Oberfläche von 110 m<sup>2</sup>/g und eine CTAB-Oberfläche von 108 m<sup>2</sup>/g auf.

**Beispiel 1.6**

In einem Reaktor aus rostfreiem Edelstahl mit Propellerrührsystem und Doppelmantelheizung werden 1550 l Wasser sowie 141.4 kg Wasserglas (Dichte 1.348 kg/l, 27.0 % SiO<sub>2</sub>, 8.05 % Na<sub>2</sub>O) vorgelegt.

- 5 Anschließend werden unter starken Rühren bei 88.0 °C für 100 Minuten 5.505 kg/min des oben genannten Wasserglases und ca. 0.65 kg/min Schwefelsäure (Dichte 1.83 kg/l, 96 % H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) zudosiert. Diese Schwefelsäuredosierung wird so geregelt, dass in dem Reaktionsmedium eine AZ-Zahl von 20 herrscht. Anschließend wird die Wasserglaszugabe gestoppt und die Schwefelsäure weiterzugeführt, bis ein pH-Wert von 5.0 (gemessen bei Raumtemperatur)
- 10 erreicht ist.

Die erhaltene Suspension wird mit einer Membranfilterpresse filtriert und mit Wasser gewaschen. Der Filterkuchen mit 22 % Feststoffgehalt wird mit wässriger Schwefelsäure und einem Scheraggregat verflüssigt. Die Kieselsäurespeise mit 20 % Feststoffgehalt und einem pH-Wert von 3.0 wird anschliessend unter Ammoniakdosierung düsenturmgetrocknet.

- 15 Das erhaltene Micro Bead Produkt weist eine BET-Oberfläche von 143 m<sup>2</sup>/g und eine CTAB-Oberfläche von 131 m<sup>2</sup>/g auf.

- Weitere physikalisch chemische Daten der oben genannten Kieselsäuren sind in der folgenden
- 20 Tabelle zusammengefasst.

Kieselsäure aus Beispiel-Nr.	BET	CTAB	DBP	Feuchte	pH	Leitfähig- keit	Sears- zahl V <sub>2</sub>	Searszahl V <sub>2</sub> /BET
	[m <sup>2</sup> /g]	[m <sup>2</sup> /g]	[g/(100 g)]	[%]	[-]	[μS/cm]	[ml/(5 g)]	[ml/(5 m <sup>2</sup> )]
1.1	123	119	272	4.8	5.6	610	24	0.195
1.2	168	148	265	5.5	6.0	700	26	0.155
1.3	126	118	207	5.1	5.1	810	22	0.175
1.4	130	113	204	5.2	6.2	720	22	0.169
1.5	110	108	271	5.1	5.5	930	25	0.227
1.6	143	131	258	4.8	5.7	580	26	0.182

**Beispiel 2****Beispiel 2.1**

Die erfindungsgemäßen gefällten Kieselsäure 1.1 und 1.3 aus Beispiel 1 wurden in einer Emulsions-SBR Kautschukmischung untersucht. Als Stand der Technik und Referenz wurde die

5 Kieselsäure Ultrasil VN2 GR der Degussa AG mit einer CTAB-Oberfläche von 125m<sup>2</sup>/g ausgewählt.

Die für die Kautschukmischungen verwendete Rezeptur ist in der folgenden Tabelle 2.1 angegeben. Dabei bedeutet die Einheit phr Gewichtsanteile, bezogen auf 100 Teile des eingesetzten Rohkautschuks.

10

**Tabelle 2.1**

<b>1. Stufe</b>	<b>Referenz</b>	<b>A</b>	<b>B</b>
Buna SBR 1712	137.5	137.5	137.5
Ultrasil VN2 GR	50	---	---
Kieselsäure gem. Bsp. 1.1	---	50	---
Kieselsäure gem. Bsp. 1.3	---	---	50
X50-S	3	3	3
ZnO	3	2	3
Stearinsäure	1	1	1
Vulkanox 4020	2	2	2
Protektor G 3108	1.5	1.5	1.5
<b>2. Stufe</b>			
Batch Stufe 1			
<b>3. Stufe</b>			
Batch Stufe 2			
Vulkacit D/C	1.5	1.5	1.5
Vulkacit CZ/EG	1.5	1.5	1.5
Schwefel	2.2	2.2	2.2

Bei dem Polymer Buna 1712 handelt es sich um ein in Emulsion polymerisiertes SBR-Copolymer der Buna DOW Leuna mit einem Styrolgehalt von 23.5 Gew.-% und einem Ölanteil

von 37,5 phr. X50-S ist eine 50/50 Abmischung von Si 69 [Bis(3-triethoxysilylpropyl)tetrasulfan] und Ruß erhältlich von der Degussa AG. Bei Vulkanox 4020 handelt es sich um 6PPD der Bayer AG und Protektor G 3108 ist ein Ozonschutzwachs der HB-Fuller GmbH. Vulkacit D/C (DPG) und Vulkacit CZ/EG (CBS) sind Handelsprodukte der Bayer AG.

Die Kautschukmischungen werden in einem Innenmischer entsprechend der Mischvorschrift in Tabelle 2.2 hergestellt. In Tabelle 2.3 sind die verwendeten Methoden für die Gummitestung zusammengestellt. Die Mischungen werden 18 Minuten bei 160 °C vulkanisiert. Tabelle 2.4 zeigt die Ergebnisse der gummitechnischen Prüfung.

10

**Tabelle 2.2**

Stufe 1	
<b>Einstellungen</b>	
Mischaggregat Werner & Pfleiderer 1.5N-Typ	
Drehzahl	45 min <sup>-1</sup>
Friktion	1:1.11
Stempeldruck	5.5 bar
Leervolumen	1.6 l
Füllgrad	0.73
Durchflusstemp.	90 °C
<b>Mischvorgang</b>	
0 bis 1 min	Polymer
1 bis 2 min	Bestandteile 1. Stufe
2 min	Säubern
2 bis 3 min	Mischen, Lüften
3 bis 4 min	Mischen mit 70 min <sup>-1</sup> , Lüften
4 bis 5 min	Mischen mit 75 min <sup>-1</sup> , Ausfahren
Lagerung	24 h bei Raumtemperatur

Stufe 2
<b>Einstellungen</b>

Mischaggregat wie in Stufe 1 bis auf:	
Drehzahl	70 min <sup>-1</sup>
Füllgrad	0.71
<b>Mischvorgang</b>	
0 bis 1 min	Batch Stufe 1 plastizieren
1 bis 3 min	Batchtemperatur 150 °C durch Drehzahlvariation halten
3 min	Ausfahren
Lagerung	4 h bei Raumtemperatur

Stufe 3	
<b>Einstellungen</b>	
Mischaggregat wie in Stufe 1 bis auf	
Drehzahl	40 min <sup>-1</sup>
Durchflusstemp.	50 °C
Füllgrad	0.69
<b>Mischvorgang</b>	
0 bis 2 min	Batch Stufe 2, Bestandteile Stufe 3
2 min	ausfahren und auf Labormischwalzwerk Fell bilden, (Durchmesser 200 mm, Länge 450 mm, Durchflusstemperatur 50 °C) Homogenisieren: 3* rechts, 3* links einschneiden; 3* bei weitem Walzenspalt (3.5 mm) stürzen und 3* bei engem Walzenspalt (1 mm): Fell ausziehen

Tabelle 2.3

Physikalische Testung	Norm/Bedingungen
Vulkameterprüfung, 160 °C	DIN 53529/3, ISO 6502
Drehmomentsdifferenz D <sub>max</sub> - D <sub>min</sub> [dNm]	

t10% und t90% [min]	
Zugversuch am Ring, 23 °C	DIN 53504, ISO 37
Spannungswerte 100 % und 500 % [Mpa]	
Verstärkungsfaktor: Spannungswert 500 %/100 % [-]	
Bruchdehnung [%]	
Shore-A-Härte, 23 °C [-]	DIN 53 505
Ball Rebound [%], 0°C und 60°C	DIN EN ISO 8307, Stahlkugel 19 mm, 28 g
Dispersionskoeffizient [%]	siehe Text

Der Dispersionskoeffizient wurde mittels der Oberflächen-Topographie incl. Medialkorrektur bestimmt (A. Wehmeier, "Filler Dispersion Analysis by Topography Measurements" Technical Report TR 820, Degussa AG, Advanced Fillers and Pigments Division). Der so bestimmte Dispersionskoeffizient korreliert direkt mit einem Bestimmtheitsmaß von > 0.95 mit dem lichtoptisch bestimmten Dispersionskoeffizienten, wie er z. B. vom Deutschen Institut für Kautschuktechnologie e.V., Hannover/Deutschland bestimmt wird (H. Geisler, "Bestimmung der Mischgüte", präsentiert auf dem DIK-Workshop, 27. - 28. November 1997, Hannover/Germany).

10

Tabelle 2.4

Rohmischungsdaten	Referenz	A	B
Dmax-Dmin	11.5	11.8	11.6
t10%	4.9	4.6	4.6
t90%	9.8	9.6	9.5
<b>Vulkanisatdaten</b>			
Spannungswert 100 %	1.0	1.0	1.0
Spannungswert 500 %	9.1	9.9	10.3
Spannungswert 500 %/100 %	9.1	9.9	10.3
Bruchdehnung	530	500	520
Shore-A-Härte	51	51	51
Ball-Rebound 0 °C	22.1	21.2	21.3



Ball-Rebound 60 °C	71.0	70.4	70.3
Dispersionskoeffizient	98	99	97

Wie man anhand der Daten in Tabelle 2.4 erkennt, zeigen die Mischungen A und B mit den erfindungsgemäßen Kieselsäuren eine schnellere Vulkanisationszeit  $t_{90\%}$  als die Referenzmischung. Neben der schnelleren Vulkanisation sind insbesondere Vorteile in einem höheren Spannungswerte 500 % sowie dem erhöhten Verstärkungsfaktor zu erkennen. Die Ball-Rebound bei 0 und 60 °C sind vergleichbar, so dass keine Einbußen in Hystereseverhalten der Mischungen zu erwarten sind. Die Dispersion der erfindungsgemäßen Kieselsäuren ist sehr gut.

#### 10 Beispiel 2.2

Die erfindungsgemäße gefällten Kieselsäure 1.2 aus Beispiel 1 wurden in einer SSBR/BR Kautschukmischung untersucht. Als Stand der Technik und Referenz wurde die Kieselsäure Ultrasil 3370 GR der Degussa AG mit einer CTAB-Oberfläche von 160 m<sup>2</sup>/g ausgewählt. Die verwendete Mischung stellt eine Modelrezeptur für eine PKW-Lauflächenmischung dar.

15 Die für die Kautschukmischungen verwendete Rezeptur ist in der folgenden Tabelle 2.5 angegeben. Dabei bedeutet die Einheit phr Gewichtsanteile, bezogen auf 100 Teile des eingesetzten Rohkautschuks.

**Tabelle 2.5**

1. Stufe	Referenz	C
Buna VSL 5025-1	96	96
Buna CB 24	30	30
Ultrasil 3370 GR	80	---
Kieselsäure gem. Bsp. 1.2	---	80
X50-S	12.8	12.8
ZnO	2	2
Stearinsäure	2	2
Naftolen ZD	10	10
Vulkanox 4020	1.5	1.5

Protektor G 3108	1	1
<b>2. Stufe</b>		
Batch Stufe 1		

<b>3. Stufe</b>		
Batch Stufe 2		
Vulkacit D/C	2.0	2.0
Vulkacit CZ/EG	1.5	1.5
Perkazit TBZTD	0.2	0.2
Schwefel	1.5	1.5

Bei dem Polymer VSL 5025-1 handelt es sich um ein in Lösung polymerisiertes SBR-Copolymer der Bayer AG mit einem Styrolgehalt von 25 Gew.-% und einem Butadiengehalt von 75 Gew.-%. Das Copolymer enthält 37.5 phr Öl und weist eine Mooney-Viskosität (ML 1+4/100 °C) von  $50 \pm 4$  auf. Bei dem Polymer Buna CB 24 handelt es sich um ein cis-1,4-Polybutadien (Neodymtyp) der Bayer AG mit cis-1,4-Gehalt von mindestens 97 % und einer Mooney-Viskosität von  $44 \pm 5$ . X50-S ist eine 50/50 Abmischung von Si 69 [Bis(3-triethoxysilylpropyl)tetrasulfan] und Ruß erhältlich von der Degussa AG. Als aromatisches Öl wird Naftolen ZD der Chemetall verwendet. Bei Vulkanox 4020 handelt es sich um 6PPD der Bayer AG und Protektor G 3108 ist ein Ozonschutzwachs der HB-Fuller GmbH. Vulkacit D/C (DPG) und Vulkacit CZ/EG (CBS) sind Handelsprodukte der Bayer AG. Perkazit TBZTD ist von der Akzo Chemie GmbH erhältlich.

Die Kautschukmischungen werden in einem Innenmischer entsprechend der Mischvorschrift in Tabelle 2.6 hergestellt. Zusätzlich zu den in Tabelle 2.3 aufgezeigten Methoden für die Gummitestung wurden die in Tabelle 2.7 zusammengestellten Methoden verwendet. Die Mischungen werden 15 Minuten bei 165 °C vulkanisiert. Tabelle 2.8 zeigt die Ergebnisse der gummitechnischen Prüfung.

#### 20 Tabelle 2.6

Stufe 1
Einstellungen

<b>Mischaggregat Werner &amp; Pfleiderer 1.5N-Typ</b>	
Drehzahl	70 min <sup>-1</sup>
Friktion	1:1.11
Stempeldruck	5.5 bar
Leervolumen	1.6 l
Füllgrad	0.73
Durchflusstemp.	70 °C
<b>Mischvorgang</b>	
0 bis 1 min	Buna VSL 5025-1 + Buna CB 24
1 bis 3 min	1/2 Füllstoff, X50-S
3 bis 4 min	1/2 Füllstoff, restliche Bestandteile Stufe 1
4 min	Säubern
4 bis 5 min	Mischen und Ausfahren
Lagerung	24 h bei Raumtemperatur

<b>Stufe 2</b>	
<b>Einstellungen</b>	
Mischaggregat wie in Stufe 1 bis auf:	
Drehzahl	80 min <sup>-1</sup>
Durchflusstemp.	80 °C
Füllgrad	0.70
<b>Mischvorgang</b>	
0 bis 2 min	Batch Stufe 1 plastizieren
2 bis 5 min	Batchtemperatur 150 °C durch Drehzahlvariation halten
5 min	Ausfahren
Lagerung	4 h bei Raumtemperatur

<b>Stufe 3</b>	
<b>Einstellungen</b>	
Mischaggregat wie in Stufe 1 bis auf	

Drehzahl	40 min <sup>-1</sup>
Durchflusstemp.	50 °C
Füllgrad	0.69
<b>Mischvorgang</b>	
0 bis 2 min	Batch Stufe 2, Bestandteile Stufe 3
2 min	ausfahren und auf Labormischwalzwerk Fell bilden, (Durchmesser 200 mm, Länge 450 mm, Durchflusstemperatur 50 °C) Homogenisieren: 3* links, 3* rechts einschneiden 5* bei engem Walzenspalt (1 mm) und 5* bei weitem Walzenspalt (3.5 mm) stürzen und Fell ausziehen

Tabelle 2.7

Physikalische Testung	Norm/Bedingungen
Vulkameterprüfung, 165 °C	DIN 53529/3, ISO 6502
Drehmomentsdifferenz Dmax- Dmin [dNm]	
t10% und t90% [min]	
Viskoelastische Eigenschaften,	DIN 53 513, ISO 2856
0 und 60 °C, 16 Hz, 50 N Vorkraft und 25 N Amplitudenkraft	
Meßwertaufnahme nach 2 min Prüfzeit, sprich 2 min Konditionierung	
Komplexer Modul E* [Mpa]	
Verlustfaktor tan δ [-]	

Tabelle 2.8

Rohmischungsdaten	Referenz	C
Dmax-Dmin	18.6	18.5
t10%	1.5	1.5
t90%	6.3	6.1
Vulkanisatdaten		

Spannungswert 100 %	2.8	2.8
Spannungswert 300 %	13.4	14.7
Spannungswert 300 %/100 %	4.8	5.3
Bruchdehnung	370	330
Shore-A-Härte	66	66
Ball-Rebound 0 °C	15.3	15.2
Ball-Rebound 60 °C	61.4	61.6
E* (0 °C)	23.4	31.8
E* (60 °C)	8.8	9.0
tan $\delta$ (0 °C)	0.360	0.441
tan $\delta$ (60 °C)	0.129	0.110
Dispersionskoeffizient	95	99

- Wie man anhand der Daten in Tabelle 2.8 erkennt, bestätigen sich die auch in Beispiel 2.1 gefundenen Vorteile in der Vulkanisationskinetik und einer erhöhten Verstärkung für die Mischung C mit der erfindungsgemäßen Kieselsäure. Man findet zudem Vorteile im
- 5 Hystereseverhalten der Mischung C. Der Verlustfaktor  $\tan \delta$  (0°C) ist erhöht, was ein verbessertes Nassrutschverhalten anzeigt und der  $\tan \delta$  (60°C) erniedrigt, was für einen erniedrigten Rollwiderstand spricht. Ferner ist die Dispersionsgüte der erfindungsgemäßen Kieselsäuren außergewöhnlich hoch wodurch Vorteile im Straßenabriebs erreicht werden.

**Patentansprüche:**

1. Fällungskieselsäure, gekennzeichnet durch folgende physikalisch-chemische Parameter:

5	CTAB-Oberfläche	100 – 160 m <sup>2</sup> /g
	BET-Oberfläche	100 – 190 m <sup>2</sup> /g
	DBP-Zahl	180 – 300 g/(100 g)
	Searszahl V <sub>2</sub>	15 – 28 ml/(5 g)
	Feuchte	4 – 8 %.

10

2. Fällungskieselsäure nach Anspruch 1,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass die BET-Oberfläche 100 bis 170 m<sup>2</sup>/g beträgt.

15 3. Fällungskieselsäure nach Anspruch 1 oder 2,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass die CTAB-Oberfläche 100 bis 150 m<sup>2</sup>/g beträgt.

4. Fällungskieselsäure nach einem der Ansprüche 1 bis 3,  
20 dadurch gekennzeichnet,  
dass die Searszahl V<sub>2</sub> 20 bis 28 ml/(5 g) beträgt.

5. Fällungskieselsäure nach einem der Ansprüche 1 bis 3,  
dadurch gekennzeichnet,  
25 dass die Searszahl V<sub>2</sub> 22 bis 28 ml/(5 g) beträgt.

6. Fällungskieselsäure nach einem der Ansprüche 1 bis 5,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass die DBP-Zahl 200 bis 250 g/(100 g) beträgt.

30

7. Fällungskieselsäure nach einem der Ansprüche 1 bis 5,  
dadurch gekennzeichnet,

dass die DBP-Zahl 250 bis 280 g/(100 g) beträgt.

8. Fällungskieselsäure nach einem der Ansprüche 1 bis 7,  
dadurch gekennzeichnet,

5 dass das Verhältnis Searszahl  $V_2$  zu BET-Oberfläche 0.140 bis 0.280 ml/(5 m<sup>2</sup>) beträgt.

9. Fällungskieselsäure nach einem der Ansprüche 1 bis 8,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass das Verhältnis BET/CTAB 0.9 bis 1.2 beträgt.

10

10. Verfahren zur Herstellung von Fällungskieselsäuren wobei

- a) eine wässrige Lösung eines Alkali- oder Erdalkalisilikats und/oder einer organischen  
und/oder anorganischen Base mit einer Alkalizahl von 7 bis 30 vorgelegt,  
15 b) in diese Vorlage unter Rühren bei 55 bis 95 °C für 10 bis 120 min gleichzeitig  
Wasserglas und ein Säuerungsmittel derart zudosiert werden, dass während der Fällung  
die AZ-Zahl konstant zwischen 7 bis 30 bleibt,  
c) mit einem Säuerungsmittel auf einen pH-Wert von ca. 2.5 bis 6 angesäuert und  
d) filtriert, gewaschen und getrocknet wird.

20

11. Verfahren nach Anspruch 10,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass die AZ-Zahl zwischen 15 und 25 liegt.

- 25 12. Verfahren nach einem der Ansprüche 10 oder 11,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass nach Schritt a), die Schritte  
b') Stoppen der Zudosierung für 30 bis 90 Minuten unter Einhaltung der Temperatur und  
b'') anschließend bei gleicher Temperatur für 10 bis 120, bevorzugt 10 bis 60 Minuten,  
30 gleichzeitige Zugabe von Wasserglas und einem Säuerungsmittel derart, dass die AZ-Zahl  
während der Fällung konstant bleibt,  
ausgeführt werden.

13. Verfahren nach einem der Ansprüche 10 oder 12,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass während des Schritts b) und/oder b') und/oder b'') eine Zugabe eines organischen oder anorganischen Salzes erfolgt.

5

14. Verfahren nach einem der Ansprüche 10 bis 13,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass zur Trocknung ein Stromtrockner, Sprühtrockner, Etagentrockner, Bandtrockner, Drehrohtrockner, Flash-Trockner, Spin-Flash-Trockner oder Düsenturm eingesetzt wird.

10

15. Verfahren nach den Ansprüchen 10 bis 14,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass nach der Trocknung eine Granulation mit einem Walzenkompaktor durchgeführt wird.

- 15 16. Fällungskieselsäuren nach einem der Ansprüche 1 bis 9 oder hergestellt nach einem der Ansprüche 10 bis 15,  
dadurch gekennzeichnet,

dass ihre Oberflächen mit Organosilanen der Formel I bis III modifiziert sind:



oder



in denen bedeuten

B: -SCN, -SH, -Cl, -NH<sub>2</sub>, -OC(O)CHCH<sub>2</sub>, -OC(O)C(CH<sub>3</sub>)CH<sub>2</sub> (wenn q = 1) oder  
25 -S<sub>w</sub>- (wenn q = 2), wobei B chemisch an Alk gebunden ist,

R und R<sup>1</sup>: aliphatischer, olefinischer, aromatischer oder arylaromatischer Rest mit 2 – 30 C-Atomen, der optional mit den folgenden Gruppen substituiert sein kann:  
Hydroxy-, Amino-, Alkoholat-, Cyanid-, Thiocyanid-, Halogen-, Sulfon-säure-,  
Sulfonsäureester-, Thiol-, Benzoessäure-, Benzoessäureester-, Carbonsäure-,  
30 Carbonsäureester-, Acrylat-, Metacrylat-, Organosilanrest, wobei R und R<sup>1</sup> eine gleiche oder verschiedene Bedeutung oder Substituierung haben können.

n: 0, 1 oder 2,



- Alk: einen zweiwertigen unverzweigten oder verzweigten Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen,
- m: 0 oder 1,
- Ar: einen Arylrest mit 6 bis 12 C-Atomen, bevorzugt 6 C-Atomen, der mit den folgenden Gruppen substituiert sein kann: Hydroxy-, Amino-, Alkoholat-, Cyanid-, Thiocyanid-, Halogen-, Sulfonsäure-, Sulfonsäureester-, Thiol-, Benzoessäure-, Benzoessäureester-, Carbonsäure-, Carbonsäureester-, Acrylat-, Metacrylat-, Organosilanrest.
- p: 0 oder 1, mit der Maßgabe, dass p und n nicht gleichzeitig 0 bedeuten,
- q: 1 oder 2,
- w: eine Zahl von 2 bis 8,
- r: 1, 2 oder 3, mit der Maßgabe, dass  $r + n + m + p = 4$ ,
- Alkyl: einen einwertigen unverzweigten oder verzweigten gesättigten Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen, bevorzugt 2 bis 8 Kohlenstoffatomen,
- Alkenyl: einen einwertigen unverzweigten oder verzweigten ungesättigten Kohlenwasserstoffrest mit 2 bis 20 Kohlenstoffatomen, bevorzugt 2 bis 8 Kohlenstoffatomen.

17. Fällungskieselsäuren nach einem der Ansprüche 1 bis 9 oder hergestellt nach einem der Ansprüche 10 bis 15, dadurch gekennzeichnet, dass ihre Oberflächen mit Siliciumorganischen Verbindungen der Zusammensetzung  $\text{SiR}^2_4\text{-}_n\text{X}_n$  (mit  $n = 1, 2, 3, 4$ ),
- $[\text{SiR}^2_x\text{X}_y\text{O}]_z$  (mit  $0 \leq x \leq 2; 0 \leq y \leq 2; 3 \leq z \leq 10$ , mit  $x + y = 2$ ),
- $[\text{SiR}^2_x\text{X}_y\text{N}]_z$  (mit  $0 \leq x \leq 2; 0 \leq y \leq 2; 3 \leq z \leq 10$ , mit  $x + y = 2$ ),
- $\text{SiR}^2_n\text{X}_m\text{OSiR}^2_o\text{X}_p$  (mit  $0 \leq n \leq 3; 0 \leq m \leq 3; 0 \leq o \leq 3; 0 \leq p \leq 3$ , mit  $n + m = 3, o + p = 3$ ),
- $\text{SiR}^2_n\text{X}_m\text{NSiR}^2_o\text{X}_p$  (mit  $0 \leq n \leq 3; 0 \leq m \leq 3; 0 \leq o \leq 3; 0 \leq p \leq 3$ , mit  $n + m = 3, o + p = 3$ ), und/oder
- $\text{SiR}^2_n\text{X}_m[\text{SiR}^2_x\text{X}_y\text{O}]_z\text{SiR}^2_o\text{X}_p$  (mit  $0 \leq n \leq 3; 0 \leq m \leq 3; 0 \leq x \leq 2; 0 \leq y \leq 2; 0 \leq o \leq 3; 0 \leq p \leq 3; 1 \leq z \leq 10000$ , mit  $n + m = 3, x + y = 2, o + p = 3$ )

wobei bedeuten

R<sup>2</sup>: substituierte und/oder unsubstituierte Alkyl- und/oder Arylreste mit 1 – 20 Kohlenstoffatomen und/oder Alkoxy- und/oder Alkenyl- und/oder Alkinyl-Gruppen und/oder schwefelhaltige Gruppen

5 X: Silanol-, Amino-, Thiol-, Halogen-, Alkoxy-, Alkenyl- und/oder Wasserstoff-Rest, modifiziert sind.

18. Verfahren zur Herstellung der Kieselsäuren gemäß Anspruch 16 oder 17,  
10 dadurch gekennzeichnet,  
dass man die Fällungskieselsäuren mit Organosilanen in Mischungen von 0.5 bis 50 Teilen, bezogen auf 100 Teile Fällungskieselsäure, insbesondere 1 bis 15 Teile, bezogen auf 100 Teile Fällungskieselsäure modifiziert, wobei die Reaktion zwischen Fällungskieselsäure und Organosilan während der Mischungsherstellung (in situ) oder außerhalb durch Aufsprühen  
15 und anschließendes Tempern der Mischung, durch Mischen des Organosilans und der Kieselsäuresuspension mit anschließender Trocknung und Temperung durchgeführt wird.
19. Verwendung von Kieselsäuren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 18 in Elastomerenmischungen, vulkanisierbaren Kautschukmischungen und/oder sonstigen  
20 Vulkanisaten, wie Luftreifen, Reifenauflflächen, Kabelmänteln, Schläuchen, Treibriemen, Förderbändern, Keilriemen, Walzenbelägen, Reifen, Schuhsohlen, Dichtungen und Dämpfungselementen.
20. Verwendung von Kieselsäuren nach einem der Ansprüche 1 bis 18 in Batterieseparatoren,  
25 als Anti-Blocking-Mittel, als Mattierungsmittel in Farben und Lacken, als Träger von Agrarprodukten und Nahrungsmitteln, in Beschichtungen, in Druckfarben, in Feuerlöschpulvern, in Kunststoffen, im Bereich Non impact printing, in Papiermasse, im Bereich Personal care.
- 30 21. Vulkanisierbare Kautschukmischungen und Vulkanisate, die die Fällungskieselsäure gemäß Anspruch 1 mit folgenden physikalisch-chemischen Parametern
- |                 |                             |
|-----------------|-----------------------------|
| CTAB-Oberfläche | 100 – 160 m <sup>2</sup> /g |
| BET-Oberfläche  | 100 – 190 m <sup>2</sup> /g |

42

DBP-Zahl	180 – 300 g/(100 g)
Searszahl $V_2$	15 – 28 ml/(5 g)
Feuchte	4 – 8 %.

5 als Füllstoff enthalten.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/EP2004/050005

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C01B33/193 C08K3/36 C08K9/06

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C01B C08K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, PAJ, WPI Data

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, X	WO 03/106339 A (DEGUSSA ; THOMA HERBERT (DE); BLUME ANKE (DE); UHRLANDT STEFAN (US)) 24 December 2003 (2003-12-24) abstract; claims 1-6, 11, 13-15	1-21
X	EP 0 901 986 A (DEGUSSA) 17 March 1999 (1999-03-17) abstract; claims 1-15 Beispiele paragraphs '0011!', '0012!', '0021! paragraphs '0027!'-'0003!	1-21
X	EP 0 983 966 A (DEGUSSA) 8 March 2000 (2000-03-08) abstract; claims 4, 11, 13	1-21

-/--

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

\* Special categories of cited documents:

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

\*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

\*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

\*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

\*G\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

28 April 2004

Date of mailing of the international search report

07/05/2004

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Schütte, M

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/2004/050005

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 754 650 A (DEGUSSA) 22 January 1997 (1997-01-22) cited in the application abstract; claims 2,3,8-11 Beispiele	1-10,12, 14,20
X	EP 0 755 899 A (DEGUSSA) 29 January 1997 (1997-01-29) cited in the application abstract; claims 1,3,7,10 Beispiele	1-10,12, 14,20

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Application No  
PCT/2004/050005

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 03106339	A	24-12-2003	DE 10322214 A1 WO 03106339 A1	24-12-2003 24-12-2003
EP 0901986	A	17-03-1999	DE 19740440 A1 AT 212954 T BR 9803966 A DE 59803001 D1 DK 901986 T3 EP 0901986 A1 ES 2141693 T1 JP 11157826 A PL 328556 A1 PT 901986 T TR 9801831 A2 TW 446683 B US 6180076 B1	18-03-1999 15-02-2002 07-12-1999 21-03-2002 21-05-2002 17-03-1999 01-04-2000 15-06-1999 29-03-1999 31-07-2002 21-10-1999 21-07-2001 30-01-2001
EP 0983966	A	08-03-2000	DE 19840153 A1 BR 9904037 A DE 59900400 D1 EP 0983966 A1 ES 2165718 T3 JP 2000072434 A KR 2000022875 A TW 461874 B US 6268424 B1	20-04-2000 05-09-2000 13-12-2001 08-03-2000 16-03-2002 07-03-2000 25-04-2000 01-11-2001 31-07-2001
EP 0754650	A	22-01-1997	DE 19526476 A1 AT 202540 T CN 1145330 A , B DE 59607156 D1 EP 0754650 A1 ES 2159331 T3 JP 2878192 B2 JP 9030811 A KR 228611 B1 PL 315321 A1 TR 970078 A2 US 5871867 A ZA 9606165 A	23-01-1997 15-07-2001 19-03-1997 02-08-2001 22-01-1997 01-10-2001 05-04-1999 04-02-1997 01-11-1999 03-02-1997 21-02-1997 16-02-1999 10-02-1997
EP 0755899	A	29-01-1997	DE 19527278 A1 AT 182125 T CN 1148567 A , B DE 59602429 D1 EP 0755899 A2 ES 2135820 T3 ID 17208 A JP 2978118 B2 JP 9118516 A KR 222348 B1 PL 315419 A1 TR 970082 A2 US 6077466 A US 5851502 A ZA 9606343 A	30-01-1997 15-07-1999 30-04-1997 19-08-1999 29-01-1997 01-11-1999 11-12-1997 15-11-1999 06-05-1997 01-10-1999 03-02-1997 21-02-1997 20-06-2000 22-12-1998 11-02-1997

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/2004/050005

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES  
IPK 7 C01B33/193 C08K3/36 C08K9/06

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)  
IPK 7 C01B C08K

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, PAJ, WPI Data

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
P,X	WO 03/106339 A (DEGUSSA ; THOMA HERBERT (DE); BLUME ANKE (DE); UHRLANDT STEFAN (US)) 24. Dezember 2003 (2003-12-24) Zusammenfassung; Ansprüche 1-6,11,13-15 ---	1-21
X	EP 0 901 986 A (DEGUSSA) 17. März 1999 (1999-03-17) Zusammenfassung; Ansprüche 1-15 Beispiele Absätze '0011!', '0012!', '0021! Absätze '0027!'-'0003! ---	1-21
X	EP 0 983 966 A (DEGUSSA) 8. März 2000 (2000-03-08) Zusammenfassung; Ansprüche 4,11,13 --- -/-	1-21

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

\*A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

\*E\* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

\*L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

\*O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

\*P\* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

\*T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

\*X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

\*Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

\*Z\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

28. April 2004

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

07/05/2004

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Schütte, M

## C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 754 650 A (DEGUSSA) 22. Januar 1997 (1997-01-22) in der Anmeldung erwähnt Zusammenfassung; Ansprüche 2,3,8-11 Beispiele -----	1-10,12, 14,20
X	EP 0 755 899 A (DEGUSSA) 29. Januar 1997 (1997-01-29) in der Anmeldung erwähnt Zusammenfassung; Ansprüche 1,3,7,10 Beispiele -----	1-10,12, 14,20



# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die derselben Patentfamilie gehören

Inventor Aktenzeichen

PCT/E 04/050005

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 03106339	A	24-12-2003	DE 10322214 A1	24-12-2003
			WO 03106339 A1	24-12-2003
EP 0901986	A	17-03-1999	DE 19740440 A1	18-03-1999
			AT 212954 T	15-02-2002
			BR 9803966 A	07-12-1999
			DE 59803001 D1	21-03-2002
			DK 901986 T3	21-05-2002
			EP 0901986 A1	17-03-1999
			ES 2141693 T1	01-04-2000
			JP 11157826 A	15-06-1999
			PL 328556 A1	29-03-1999
			PT 901986 T	31-07-2002
			TR 9801831 A2	21-10-1999
			TW 446683 B	21-07-2001
			US 6180076 B1	30-01-2001
EP 0983966	A	08-03-2000	DE 19840153 A1	20-04-2000
			BR 9904037 A	05-09-2000
			DE 59900400 D1	13-12-2001
			EP 0983966 A1	08-03-2000
			ES 2165718 T3	16-03-2002
			JP 2000072434 A	07-03-2000
			KR 2000022875 A	25-04-2000
			TW 461874 B	01-11-2001
			US 6268424 B1	31-07-2001
EP 0754650	A	22-01-1997	DE 19526476 A1	23-01-1997
			AT 202540 T	15-07-2001
			CN 1145330 A ,B	19-03-1997
			DE 59607156 D1	02-08-2001
			EP 0754650 A1	22-01-1997
			ES 2159331 T3	01-10-2001
			JP 2878192 B2	05-04-1999
			JP 9030811 A	04-02-1997
			KR 228611 B1	01-11-1999
			PL 315321 A1	03-02-1997
			TR 970078 A2	21-02-1997
			US 5871867 A	16-02-1999
			ZA 9606165 A	10-02-1997
EP 0755899	A	29-01-1997	DE 19527278 A1	30-01-1997
			AT 182125 T	15-07-1999
			CN 1148567 A ,B	30-04-1997
			DE 59602429 D1	19-08-1999
			EP 0755899 A2	29-01-1997
			ES 2135820 T3	01-11-1999
			ID 17208 A	11-12-1997
			JP 2978118 B2	15-11-1999
			JP 9118516 A	06-05-1997
			KR 222348 B1	01-10-1999
			PL 315419 A1	03-02-1997
			TR 970082 A2	21-02-1997
			US 6077466 A	20-06-2000
			US 5851502 A	22-12-1998
			ZA 9606343 A	11-02-1997